



Casa abierta al tiempo

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA**

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**Influencia de los soportes en la actividad catalítica de nanopartículas de Pd y Au-Pd corazón-envolvente en la electrooxidación del metanol**

Idónea Comunicación de Resultados

Presenta:

**I.Q. REY DAVID HERRERA TORIBIO**

Proyecto terminal para obtener el grado en:

**Maestro en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

Directores:

Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé

Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha

Ciudad de México Febrero 2017

*“Si supiéramos lo que estábamos haciendo, no se llamaría investigación”*

***Albert Einstein***

*“Basta un poco de espíritu aventurero para estar siempre satisfechos, pues en esta vida, gracias a dios, nada sucede como deseábamos, como suponíamos, ni como teníamos previsto”*

***Noel Clarasó***

## *Dedicatoria*

### *A Dios*

*Por haberme permitido llegar hasta este punto y haberme dado salud para lograr mis objetivos.*

### *A mis Padres*

*Por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, por los ejemplos de perseverancia, pero más que nada, por su amor.*

### *A mis Hermanos.*

*Por estar conmigo y apoyarme siempre, los quiero mucho.*

---

# Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a la Dra. María Guadalupe Montes de Oca Yemha. Lupita gracias por darme la oportunidad de trabajar contigo, por las asesorías, confianza, apoyo durante todos estos años y no solo en el ámbito meramente profesional, también por los gratos momentos y a pesar de que te hablo de “tú” sabes que te respeto y admiro.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé, por su apoyo, disponibilidad y paciencia hacia un servidor. Muchas gracias por permitirme trabajar con usted, también quiero expresarle mi admiración, no solo como investigador y profesor, sino también como ser humano.

Agradezco de una manera especial al Dr. Mario Romero Romo, por la confianza que me ha tenido y por las charlas, hablar con usted es un placer y un privilegio.

A la Dra. M<sup>a</sup> Jesús Lázaro, por darme la oportunidad de trabajar en el Instituto de Carboquímica.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco por ser como mi segunda casa durante varios años que he pasado en ella, al laboratorio interdisciplinario de electroquímica e ingeniería de materiales (LIEIM) del Departamento de Materiales de, por las facilidades para la realización de este proyecto, al CONACyT y COMECyT por el apoyo económico brindado para la realización de los estudios de posgrado y escritura de tesis.

A mis amigos y compañeros del laboratorio, los que continúan, los que han ido llegando y los que se han ido, con los que he tenido la oportunidad de trabajar y aprender. Mención con especial cariño a mis compañeros de café por los buenos y gratos momentos.



# Resumen

## Abstract

In this work, Pd electrocatalysts (20 wt. % metal loading) at Vulcan XC72R (C), diamond powder (DP) and titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) were tested for the Methanol Oxidation Reaction (MOR) in alkaline media. Results showed that the support has an important influence on the electrocatalytic activity for the MOR. Palladium supported at diamond powder and titanium dioxide (Pd/DP and Pd/ $\text{TiO}_2$ ) showed the highest catalytic activities; their anodic current densities ( $j_a$ ) at steady state are  $0.26$  and  $0.17 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectively. On other hand, the AuPd core shell (CS) catalysts exhibited the greater catalytic activity; the AuPd CS supported on carbon Vulcan XC72R (AuPd/C) and carbon nanofiber (AuPd/NFC) presented the  $j_a$  of  $0.38$  and  $0.31 \text{ mAcm}^{-2}$ , respectively.

## Resumen

En el presente trabajo, catalizadores de Pd (20 % en peso de carga de metal) fueron sintetizados y soportados en carbón Vulcan XC72R (C), polvo de diamante (DP, Diamond Powder) y óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Los catalizadores de Pd/C, Pd/DP y Pd/ $\text{TiO}_2$  fueron evaluados para la reacción de oxidación de metanol (MOR, Methanol Oxidation Reaction) en medio alcalino. También, las nanopartículas (NPs) de oro (Au) paladio (Pd) con estructura corazón envolvente (CE) fueron sintetizados por el método coloidal y soportadas en carbón Vulcan XC72R, nanotubos de carbón oxidados y sin oxidar (NTCO, NTC), nanofibras de carbón oxidados y sin oxidar (NFCO y NFC). Los resultados mostraron que el soporte tiene una influencia importante en la actividad electrocatalítica para el MOR. Pd/DP y Pd/ $\text{TiO}_2$  muestran las actividades catalíticas más elevadas con las densidades de corriente anódica ( $j_a$ ) en estado estacionario de  $0.26$  y  $0.17 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente. Por otro lado, los catalizadores de Au-Pd CE soportado en carbón Vulcan XC72R (AuPd/C) y NFC (AuPd/NFC) presentaron una  $j_a$  de  $0.38$  y  $0.31 \text{ mAcm}^{-2}$ , respectivamente.





# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>XI</b>
<b>Acrónimos y abreviaturas</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes y Estado del Arte</b>	<b>3</b>
2.1. Nanopartículas metálicas . . . . .	3
2.2. Catalizadores nanoestructurados en celdas de combustible . . . . .	4
2.3. Métodos de preparación del catalizador . . . . .	6
2.3.1. Método de impregnación . . . . .	7
2.3.2. Método coloidal . . . . .	8
2.3.3. Método de microemulsión . . . . .	9
2.4. Propiedades de NPs de Au, Pd y Au-Pd corazón-envolvente (CE) . . . . .	9
2.5. Parámetros estructurales de NPs sobre las propiedades catalíticas . . . . .	10
2.6. Materiales de soporte para electrocatalizadores en CsC . . . . .	11
2.7. Soportes nanoestructurados de carbón . . . . .	12
2.8. Nanodiamantes y diamantes dopados . . . . .	12
2.9. Nanofibras de carbono como soporte de catalizadores . . . . .	13
2.10. Nanotubos de carbón como soporte de catalizadores . . . . .	14
2.11. Óxidos metálicos en las CsC . . . . .	16
2.12. Óxido de titanio $\text{TiO}_2$ como material de soporte de electrocatalizadores . . .	16
2.13. Celda de combustible alcalina de metanol directo (DMAFC) . . . . .	17
2.14. Oxidación del metanol en medio alcalino con ánodos basados en Pt . . . . .	19
2.15. Mecanismo de oxidación del metanol en medios alcalinos . . . . .	20
<b>3. Generalidades del proyecto</b>	<b>21</b>
3.1. Objetivo general . . . . .	21
3.2. Objetivos específicos . . . . .	21
3.3. Hipótesis . . . . .	21
3.4. Justificación . . . . .	21

<b>4. Metodología Experimental</b>	<b>23</b>
4.1. Síntesis de NFC . . . . .	23
4.2. Catalizador para el crecimiento de NFC . . . . .	23
4.3. Reducción y crecimiento de nanofibras de carbono. . . . .	24
4.4. Funcionalización de las NFC . . . . .	28
4.5. Síntesis de nanoestructuras de Pd . . . . .	28
4.6. Síntesis de NPs de Au . . . . .	29
4.7. Preparación de las NPs de Au-Pd CE . . . . .	31
4.8. Microscopía electrónica de barrido . . . . .	32
4.9. Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	33
4.10. Difracción de rayos X . . . . .	34
4.11. Preparación de los electrodos de trabajo . . . . .	34
4.12. Preparación de tinta con los electrocatalizadores . . . . .	35
4.13. Modificación del electrodo de trabajo . . . . .	35
4.14. Caracterización electroquímica . . . . .	36
4.14.1. Montaje de la celda Electroquímica . . . . .	36
4.14.2. Procedimiento electroquímico . . . . .	36
4.14.3. Limpieza electroquímica . . . . .	36
4.14.4. Activación electroquímica . . . . .	36
4.14.5. CO-stripping . . . . .	37
4.14.6. Oxidación de Metanol . . . . .	37
4.14.7. Transitorios potenciostáticos de corriente . . . . .	37
<b>5. Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>39</b>
5.1. Técnicas de caracterización . . . . .	39
5.1.1. Difracción de Rayos X . . . . .	39
5.2. Caracterización de las NPs de Pd con microscopía electrónica de transmisión (TEM) . . . . .	40
5.3. Caracterización electroquímica de los catalizadores de Pd y AuPd CE . . . . .	41
5.3.1. Respuesta Electroquímica de los catalizadores de Pd . . . . .	41
5.3.2. Respuesta Electroquímica de los catalizadores de Au-Pd CE . . . . .	43
5.4. Adsorción-desorción de monóxido de carbono (CO- stripping) en los catalizadores de Pd y Au-Pd CE . . . . .	44
5.4.1. Calculo del Área Electroactiva ( $A_{EA}$ ) de los electrodos de trabajo . . . . .	46
5.5. Evaluación electroquímica de los catalizadores de Pd y Au-Pd CE en la MOR . . . . .	47
5.6. Determinación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario. . . . .	48
<b>6. Conclusiones</b>	<b>53</b>
6.1. Conclusiones . . . . .	53
6.2. Actividades de Difusión del Proyecto . . . . .	54
<b>Bibliografía</b>	<b>55</b>

# Índice de figuras

2.1. Mecanismo de la síntesis de NPs metálicas usando citrato trisódico . . . . .	6
2.2. Métodos de síntesis para un catalizador Pt–Ru/C: (1) impregnación, (2) co- loidal y (3) microemulsión [25]. . . . .	7
2.3. Representación esquemática de la estructura CE [10]. . . . .	10
2.4. Estructura de un nanotubo de carbón. . . . .	15
2.5. Procesos de transporte en una DMAFC [41]. . . . .	18
4.1. Mezcla de hidróxidos antes de calcinar . . . . .	24
4.2. Reactor de cuarzo para la síntesis de las nanofibras de carbón . . . . .	25
4.3. Preparación del reactor para la reacción. . . . .	25
4.4. Introducción del precursor del catalizador en el reactor. . . . .	26
4.5. Introducción del controlador de temperatura del sistema. . . . .	26
4.6. Crecimiento de nanofibras en el reactor. a) Primer día sin empezar la reacción, b) después de las primeras 5.0 h de reacción, c) Finalizada la reacción. . . .	28
4.7. Baño ultrasónico donde se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores de Pd. . . . .	29
4.8. Montaje experimental para la síntesis de NPs de Au. . . . .	30
4.9. . . . .	31
4.10. Montaje experimental para la síntesis de las NPs AuPd CE. . . . .	32
4.11. Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400 N. . . . .	33
4.12. Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2000 FXII. . . . .	33
4.13. Difractómetro de rayos X. Bruker AXS D8 Advance. . . . .	34
4.14. Imágenes de los electrodos de carbón vítreo empleados como electrodos de trabajo. . . . .	35
5.1. Comparación de los difractogramas obtenidos para los distintos catalizadores. . . . .	40
5.2. Imágenes TEM de NPs de Pd soportadas en los distintos materiales: A) Pd/C, B) Pd/DP y C) Pd/TiO <sub>2</sub> . . . . .	41
5.3. Voltamperograma cíclico obtenido en el sistema Pd/C en 1.0 M KOH a 20 mVs <sup>-1</sup> . . . . .	41
5.4. VC para las NPs de: Pd/C Sigma-Aldrich, Pd/C Vulcan XC72R, Pd/DP y Pd/TiO <sub>2</sub> , en una disolución de 1.0 M KOH a 20 mVs <sup>-1</sup> . . . . .	42
5.5. Voltamperograma cíclico obtenido en el sistema AuPd/C en 1.0 M KOH a 20 mVs <sup>-1</sup> . . . . .	43
5.6. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistemas AuPd/X en 1.0 M KOH donde X representa los diferentes soportes indicados en la figura. a 20 mVs <sup>-1</sup> . . . . .	44
5.7. VC de la oxidación de CO para las NPs de Pd/C Sigma-Aldrich, Pd/C Vulcan XC72R, Pd/DP y Pd/TiO <sub>2</sub> , en una disolución 1.0 M KOH. . . . .	45

5.8. VC de la oxidación de CO para las NPs de AuPd/C, AuPd/NFC, AuPd/NFCO, AuPd/NTC y AuPd/NTCO, en una disolución 1.0 M KOH. . . . .	46
5.9. Voltamperograma cíclico de la MOR para los catalizadores de Pd en 1.0 M KOH+ 2.0 M CH <sub>3</sub> OH. . . . .	47
5.10. Voltamperogramas cíclicos de la MOR para los catalizadores de AuPd CE en 1.0 M KOH + 2.0 M CH <sub>3</sub> OH. . . . .	48
5.11. A <sub>EA</sub> y densidades de corriente anódica para los catalizadores de Pd. . . . .	49
5.12. A <sub>EA</sub> y densidades de corriente anódica para los catalizadores de Au-Pd CE. .	49
5.13. Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente de los catalizadores de Pd en una disolución 1.0 M de KOH + 2.0 M de CH <sub>3</sub> OH a -0.12 V. . . . .	50
5.14. Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente de los catalizadores de Au-Pd CE en una disolución 1.0 M de KOH + 2.0 M de CH <sub>3</sub> OH a -0.12 V. .	51

# Índice de cuadros

5.1. Contenido metálico determinado del análisis de EDX y tamaño de cristal de Pd calculado con la ecuación de Debye-Scherrer. . . . .	40
--	----



# Acrónimos y abreviaturas

NPs	Nanopartículas
CE	Corazón-envolvente
XRD	Difracción de rayos X; X-Ray Diffraction
TEM	Microscopía electrónica de transmisión, Transmission Electron Microscopy
HER	Reacción de evolución de hidrógeno, Hydrogen Evolution Reaction
CsC	Celdas de Combustible
CC	Celda de Combustible
DMFCs	CsC de metanol directo, Direct Methenol Fuel Cells
PEMFCs	CsC de membrana de intercambio de protones, Polymer Electrolyte Fuel Cells
DAFCs	CsC de alcohol directo, Direct Alcohol Fuel Cells
CO	Monóxido de carbono
ET	Electrodo de trabajo
ER	Electrodo de referencia
Ce	Contra electrodo
CA	Cronoamperometría
$j_a$	Densidad de corriente anódica en estado estacionario
E	Potencial
DP	Polvo de Diamante
NFC	Nanofibras de Carbón
NFCO	Nanofibras de Carbón Oxidadas
NTC	Nanotubos de Carbón
NNTCO	Nanotubos de Carbón oxidados
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
i	Corriente eléctrica
j	Densidad de corriente
OCP	Potencial de Circuito Abierto, Open Circuit Potential
$A_{EA}$	Área electroactiva
Pt	Platino
Pd	Paladio
Au	Oro
O <sub>2</sub>	Oxígeno
OH <sup>-</sup>	Iones hidroxilo
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
Na <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>	Tetracloropaladato disódico
PdCl <sub>2</sub>	Cloruro de paladio
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Na <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	Citrato trisódico
NaBH <sub>4</sub>	Borohidruro de sodio
KOH	Hidróxido de Potasio
HAuCl <sub>4</sub>	Ácido tetracloruroáurico
Redox	Oxido-reducción





# Capítulo 1

## Introducción

La necesidad de energía eléctrica en el mundo es cada vez mayor, junto al rápido agotamiento de los combustibles fósiles y el incremento de la concentración de gases de efecto invernadero, principalmente dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) ha hecho que la investigación se dirija al desarrollo de nuevas alternativas para generar la energía que es necesaria en la vida diaria, de una manera más eficiente y amigable con el medio ambiente.

Los estudios científicos muestran que el planeta se enfrentará a desastres humanos y naturales irreversibles, si la concentración atmosférica de  $\text{CO}_2$  sigue aumentando. Por eso la necesidad de tratar de disminuir la emisión de gases de efecto invernadero, para esto es necesario buscar nuevas alternativas para generar la energía, de una manera limpia y que no impacte al medio ambiente.

Las celdas de combustible (CsC) son consideradas ampliamente como fuente de energía eficiente y no contaminante, porque ofrecen una mayor densidad energética y eficiencia en comparación con los actuales sistemas de generación de energía convencionales. Las CsC son dispositivos electroquímicos que convierten de forma directa la energía química en energía eléctrica, con eficiencias altas. Las CsC de intercambio protónico están constituidas principalmente por dos electrodos (ánodo y cátodo), una membrana de intercambio de protones. En el ánodo, ocurre la oxidación del combustible que puede ser: hidrógeno, metanol, etanol, ácido fórmico, etc., y en el cátodo sucede la reducción del oxígeno.

Las CsC de metanol directo (DMFC, Direct Methanol Fuel Cells) son dispositivos atractivos para la obtención de energía eléctrica directamente de la oxidación del metanol. El metanol es usado como combustible debido a su alta densidad energética, fácil transporte y almacenamiento, además de su abundancia porque hay varios métodos para producirlo. Las DMFCs son utilizadas en una amplia gama de aplicaciones, como: vehículos eléctricos o dispositivos electrónicos portátiles. Sin embargo, un reto en el desarrollo de la tecnología de las DMFC es la necesidad de preparar catalizadores de bajo costo y tiempos de vida largos. Además, los catalizadores deben de tener una actividad catalítica alta y selectividad para la reacción de oxidación del metanol.

Uno de los catalizadores más empleados para la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas a bajas temperaturas es el platino (Pt); sin embargo, su costo alto y la tendencia de sufrir envenenamiento rápido de su superficie por especies que se absorben fuertemente de-

bido a la reacción de oxidación del alcohol, por ejemplo: monóxido de carbono (CO). En los últimos años, se ha estado desarrollando catalizadores con bajos contenidos de Pt o con otro metal como Pd. Además, se desarrollan catalizadores con nuevas estructuras para mejorar la actividad catalítica de los materiales catalíticos, como, por ejemplo: aleaciones metálicas, NPs esféricas huecas, catalizadores bi- o tri-metálicos con estructura CE, etc. Se están convirtiendo en una alternativa para mejorar la reacción de oxidación del alcohol. Otro factor importante para el rendimiento y durabilidad de los electrocatalizadores, es el material donde están soportados, debido a que el soporte interviene en la dispersión del catalizador, al transporte de masa y carga, de la CC a la superficie del electrodo y la durabilidad del catalizador.

En el presente trabajo, las NPs de Pd fueron sintetizadas por el método de impregnación reducción, las cuales fueron soportadas en carbón Vulcan XC72R, PD y  $\text{TiO}_2$ , para ver el efecto que tiene el soporte en la actividad del catalizador. También, las NPs de AuPd CE se sintetizaron por el método coloidal, en este caso se usaron como soportes nanomateriales de carbón con una naturaleza gráfica mayor (NFC, NFCO, NTC y NTCO) que han reportado ser más estables [43].

# Capítulo 2

## Antecedentes y Estado del Arte

### 2.1. Nanopartículas metálicas

De los materiales existentes, los metales son los que cuentan con características interesantes como valores de conductividad eléctrica y térmica altos, exhiben valores de peso y puntos de fusión también altos. Además, tienen propiedades catalíticas, es decir, son capaces de acelerar una reacción química.

Por tales propiedades, los metales siguen siendo unos de los materiales de mayor interés. Las NPs metálicas son un sistema particularmente interesante, debido a la facilidad con la cual pueden ser sintetizadas y ser modificadas.

Los materiales reducidos a escala nanométrica muestran propiedades diferentes en comparación con lo que exhiben en la escala macroscópica, lo que permite aplicaciones únicas. Por ejemplo, materiales inertes lograr propiedades catalíticas, los materiales como el oro, que era conocido como químicamente inerte a escala normal, pueden servir como catalizador a escalas nanométricas.

Las primeras NPs de metal bajo estudio, fueron las NPs de plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au). Las NPs de Au han sido extensamente investigadas debido a sus características físicas y químicas únicas. Cuando su tamaño se ubica dentro de las escalas de nanómetros, sus características se acentúan de forma radical. Dos factores que determinan estos cambios son:

- El incremento de la razón entre el área superficial y el volumen.
- El predominio de los efectos cuánticos, debido al tamaño de las partículas.

El predominio de los efectos cuánticos, debido al tamaño de las partículas. Las NPs tienen una razón superficie/volumen grande, ello significa que un gran número de los átomos contenidos en una nanopartícula (NP) se encuentra en la superficie. Debido a esta característica, son ideales para usarse en materiales compuestos, materiales catalíticos, portadores de fármacos y materiales para almacenamiento de energía. Actualmente, las aplicaciones que se les da a las NPs metálicas son: catalizadores (dispersados y soportados) para baterías, CsC, electrodos de difusión de gas, materiales cerámicos, pigmentos, sensores, aplicaciones médicas y biológicas.

Una ventaja de usar NPs metálicas es la posibilidad de controlar las características fundamentales como la temperatura de fundido, propiedades magnéticas, capacidad de carga eléctrica y color, sin cambiar la composición química de los mismos. Al utilizar esta propiedad, es factible diseñar nuevos productos de alto rendimiento, y tecnologías novedosas.

## 2.2. Catalizadores nanoestructurados en celdas de combustible

La Nanociencia ha estimulado el interés en una amplia gama de catalizadores nanoestructurados con el fin de mejorar significativamente la densidad de energía, la potencia, fiabilidad, tiempo de funcionamiento y reducir costos de fabricación de las CsC. Los materiales nanoestructurados desempeñan un papel importante para el desempeño de la catálisis en las CsC, debido a que presentan áreas superficiales grandes y una buena conductividad, también proporcionan estructuras nanoporosas y con propiedades químicas únicas.

La reactividad de los nanomateriales es mayor y presentan mejores propiedades que los mismos materiales con escala macroscópica, debido a su tamaño nanométrico con poca cantidad de material se consigue un área superficial mayor, las estructuras de escala nanométrica se rigen por las leyes de la mecánica cuántica [44]. Las NPs de metales del grupo 11 poseen gran interés por sus propiedades características de metal noble, como lo son: estabilidad química, conductividad eléctrica elevada, propiedades ópticas; en el caso del Au. La Nanociencia es la disciplina encargada de estudiar y sintetizar materiales en un rango de 1 a 100 nm. En los últimos años ha experimentado un gran desarrollo debido a varios motivos, principalmente los relacionados con sus aplicaciones y propiedades originadas por su pequeño tamaño. Por un lado, la reactividad de estos nanomateriales es mayor y presentan mejores propiedades que los mismos materiales a escala macroscópica, debido a que dividiéndolo en partes de tamaño nanométrico con la misma cantidad de material se consigue una mayor área superficial. Por otro lado, las estructuras de escala nanométrica se rigen por las leyes de la mecánica cuántica, lo que proporciona nuevas propiedades como el confinamiento cuántico del movimiento de electrones en partículas semiconductoras, así constituyen un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, fabricación y aplicación de nanomateriales, logrando el entendimiento fundamental de la relación entre las propiedades o fenómenos físicos y químicos con las dimensiones de los materiales.

El problema no parece ser de escalas sino de tecnología, es por ello que ahora está en auge la Nanotecnología, porque se cuenta con algunos elementos que permiten estudiar ese orden de magnitud, lo que hasta hace algunos años era imposible.

Con la Nanotecnología, el reordenamiento de los átomos en un arreglo se realiza con la finalidad de obtener otros materiales con propiedades diferentes a los materiales a nivel macroscópico.

En general, se pueden seguir dos rutas para sintetizar NPs metálicas [38]:

- Métodos físicos.

- Métodos químicos.

Algunos de los métodos físicos son: evaporación metálica, división mecánica, molienda mecánica, etc., involucran la subdivisión de los metales en bulto. Después de agregar algún tipo de material protector, se pueden obtener NPs estables. Aunque estos métodos son utilizados para preparar diversos tipos de NPs, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control del tamaño, morfología, estructura y composición.

Los métodos químicos como reducción química, fotolítica y radiolítica, juegan un mejor papel en la síntesis de las nanoestructuras metálicas con propiedades específicas. Además, su versatilidad y sencillez para controlar el tamaño, morfología, estructura interna y composición por medio de la variación de las condiciones experimentales, los hacen interesantes para este trabajo de investigación.

Para preparar los precursores atómicos que son subsecuentemente agregados a tamaños nanométricos, disoluciones iónicas de metales son comúnmente usadas por estos métodos químicos. Diferentes agentes reductores han sido empleados para reducir los iones metálicos; por ejemplo, reductores para preparar dispersiones coloidales de Au incluyen: formaldehídos, alcoholes, monóxido de carbono, hidracina, etc. Michael Faraday fue el primero en dar a conocer este método químico de preparación [14].

Un método práctico, para sintetizar NPs metálicas en líquidos, es la reducción de iones de las correspondientes sales metálicas, en átomos con valencia cero. En sistemas acuosos el agente reductor puede ser adicionado o generado in situ, pero en los sistemas no acuosos el solvente y el agente reductor son uno mismo. Solventes o líquidos que son fácilmente oxidados como por ejemplo los alcoholes pueden así funcionar como agentes reductores y agente dispersor. La reducción de iones metálicos por agentes reductores en sistemas acuosos, es el método establecido para la preparación de dispersiones coloidales de NPs metálicas. El método de Turkevich ha sido ya un procedimiento estándar para preparar NPs de Au en agua. [38]. Involucra la reducción de los iones metálicos con citrato trisódico a átomos con valencia cero, como se muestra en la Figura 2.1.

La formación de núcleos y el sucesivo crecimiento, son dos procesos independientes en que se basa la síntesis de las NPs y son los principales responsables de los cambios en parámetros como estructura, morfología, tamaño y composición. En consecuencia, las propiedades ópticas, térmicas, electrónicas y catalíticas de las nanoestructuras son modificadas.

Diversos estudios demuestran que la efectividad del uso de polvos constituidos por NPs metálicas como catalizadores, y las propiedades mecánicas de las nanoestructuras, distintas a las mostradas por los mismos materiales a escala macroscópica, pueden ser aprovechadas para la síntesis de materiales de interés en diversas áreas de la ingeniería.

Existen diversos estudios científicos en los que se utilizan combustibles fósiles, como principal fuente energética ocasionan graves daños ambientales, como: contaminación ambiental y desajustes del clima, a través del calentamiento global. La sociedad necesita con urgencia cambiar de modelo energético. En los próximos años, la Nanociencia y Nanotecnología jugarán un papel fundamental a la hora de facilitar esta ineludible conversión.

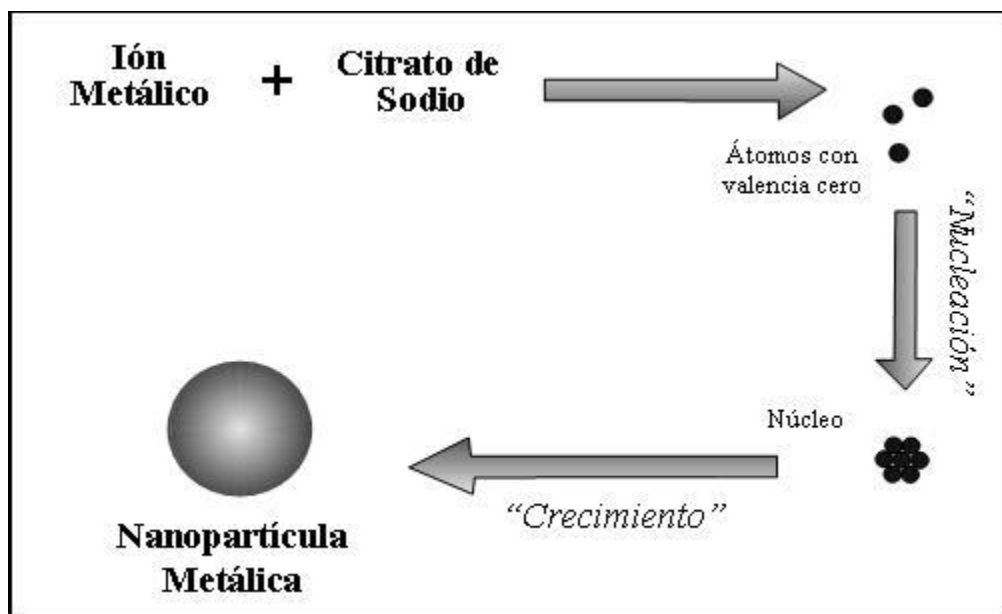


Figura 2.1: Mecanismo de la síntesis de NPs metálicas usando citrato trisódico

Uno de los principales problemas para la aplicación y comercialización de las CsC es que hay pocos materiales que son selectivos, con altas áreas catalíticas, estables y durables. Por eso la importancia del estudio de la Nanociencia y Nanotecnología para buscar nuevos materiales catalíticos que puedan ser utilizados en las CsC.

### 2.3. Métodos de preparación del catalizador

El desarrollo de nuevas metodologías para la preparación y exploración de nuevos catalizadores ha sido uno de los temas principales de las DMFCs. Los catalizadores han sido soportados sobre algunos materiales con grandes áreas superficiales, como por ejemplo partículas de carbón, esto con el fin de lograr una alta dispersión, así como evitar la aglomeración del catalizador, para que puedan operar de manera adecuada en la CC.

Los criterios comunes para seleccionar un catalizador de alto rendimiento son: una distribución homogénea en el tamaño de las nanoestructuras; una composición uniforme de las NPs; un alto grado de aleación de las nanopartículas; una alta dispersión del catalizador sobre el soporte. De acuerdo a estos criterios se han desarrollado métodos de síntesis de los catalizadores, para optimizar el rendimiento, mediante el control del procedimiento y las condiciones de la síntesis.

Hay tres métodos importantes para la preparación de catalizadores soportados sobre carbón: (1) impregnación, (2) coloidal y (3) microemulsión. Estos métodos incluyen una etapa química para formar NPs y una etapa de deposición para dispersar el catalizador sobre el soporte de carbón, tal como se resumen esquemáticamente en la figura 2.2.

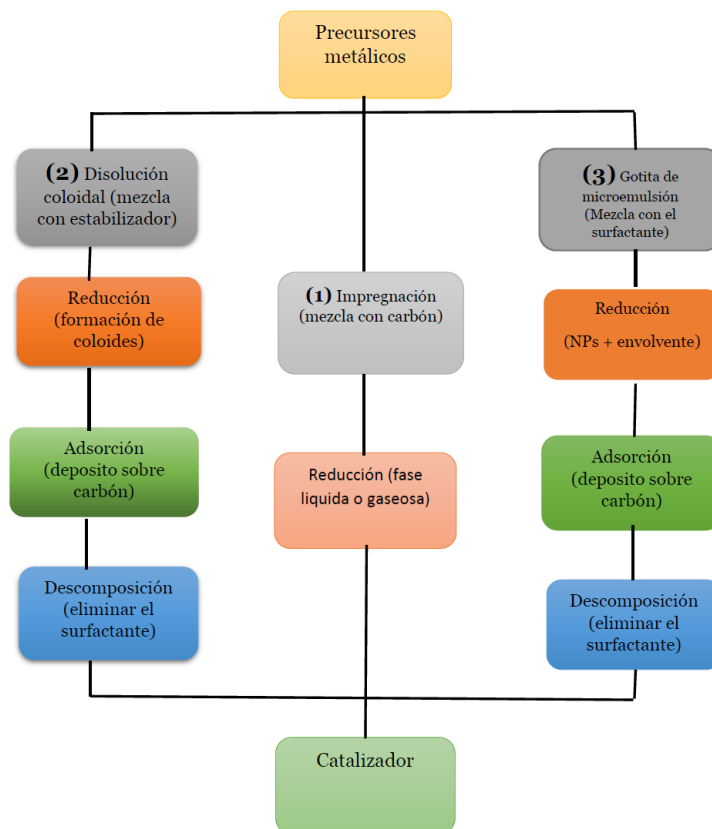


Figura 2.2: Métodos de síntesis para un catalizador Pt–Ru/C: (1) impregnación, (2) coloidal y (3) microemulsión [25].

### 2.3.1. Método de impregnación

El método de impregnación es uno de los más utilizados, ya que consiste en una preparación química simple y directa.

Este método incluye una etapa de impregnación, seguida de una etapa de reducción. Durante la etapa de impregnación, los precursores se mezclan con el soporte para formar una mezcla homogénea acuosa. El soporte juega un papel importante en la síntesis del catalizador, puede influir en la penetración de los precursores y también puede limitar el crecimiento de las NPs. La etapa de reducción química puede llevarse a cabo en fase líquida utilizando tiosulfato de sodio, borohidruro de sodio, hidracina, ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) o ácido fórmico, como agente reductor, o en fase gaseosa usando una corriente de hidrógeno que fluye bajo una elevada presión y temperatura, como agente reductor.

Durante el proceso de impregnación, muchos factores pueden afectar la composición, morfología y dispersión del catalizador, resultando en la variación de la actividad catalítica. La porosidad de los soportes carbonosos puede controlar eficazmente el tamaño y la distribución de las NPs. Algunos estudios han indicado que las condiciones de la síntesis, tales como: la naturaleza de los precursores metálicos, el método de reducción y la temperatura, afectan el proceso de impregnación. Generalmente, se usan sales de cloruros metálicos como precursores en el proceso de impregnación-reducción debido a la fácil disponibilidad: sin embargo, se ha reportado que las sales de cloruros metálicos pueden conducir al envenenamiento por cloruros, reduciendo el grado de dispersión, la estabilidad y la actividad catalítica del catalizador [25].

Con la finalidad de reducir el envenenamiento por cloruros, en algunos trabajos se sugieren utilizar, sulfatos o nitratos metálicos como precursores.

### 2.3.2. Método coloidal

El método coloidal es también uno de los métodos más explorados para la síntesis de catalizadores. Por lo general, el método coloidal incluye las siguientes etapas: preparación de los coloides de los metales, deposición de los coloides sobre el soporte carbonoso, reducción química de la mezcla.

El método coloidal es un método eficiente para la síntesis de NPs. El método consiste en disolver la sal del precursor metálico, un agente reductor y un estabilizante en una fase continua. El tamaño, distribución y morfología de las NPs, puede ser controlado, variando las concentraciones de los reactantes, del agente reductor y del estabilizante.

Por este método, se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo largos, un ejemplo de esto, Michel Faraday, en 1857, creó dispersiones coloidales de oro, que hoy en día aún permanecen estables. A principios de los años cincuenta, Turkevitch reportó el primer método estándar y reproducible para la preparación de coloides metálicos (partículas de oro de 20 nm por medio de la reducción de ácido tetracloroaurico  $[\text{AuCl}_4]$  con citrato trisódico). Adicionalmente, fue el primero en proponer un mecanismo paso a paso de la formación de nanoaglomerados basado en la nucleación y crecimiento [52] [50].



### 2.3.3. Método de microemulsión

La microemulsión se forma gracias al empleo de surfactantes, que forman micelas en cuyo interior queda confinada la fase líquida que contiene al precursor. Esta microemulsión se encuentra uniformemente dispersada en una fase líquida continua inmiscible con la fase líquida que contiene al precursor. La microemulsión actúa como un micro o nanoreactor, de modo que el control del tamaño de las NPs metálicas se logra fácilmente [25].

## 2.4. Propiedades de NPs de Au, Pd y Au-Pd corazón-envolvente (CE)

Entre las diversas NPs bimetálicas, el sistema Au-Pd se considera como un catalizador altamente reactivo para una gran variedad de reacciones como: la oxidación de pequeñas moléculas orgánicas y HER. Estudios recientes han mostrado que la reactividad de las NPs de Pd puede variar considerablemente si se encuentran aleadas con Au. La relación atómica de ambos metales afecta significativamente la posición de la banda d, que desempeña un papel crucial en la interacción con adsorbatos orgánicos [10] [6].

La relación estructura-reactividad es un tema relevante en el diseño de nuevos materiales con las aplicaciones en las CsC. Recientemente, las NPs bi- y tri-metálicas, con composiciones atómicas bien definidas, son uno de los más importantes avances para modular la reactividad y estabilidad de electrocatalizadores. La actividad catalítica de Au-Pd es fuertemente afectada por el material del soporte [62].

Un objetivo importante en la síntesis de electrocatalizadores es lograr altos grados de dispersión del metal noble sobre la superficie del soporte carbonoso. Para conseguir este objetivo es vital desarrollar metodologías que permitan un control preciso del tamaño de las partículas de catalizador, logrando depositar NPs y con una distribución de tamaños uniforme.

Desde el punto de vista práctico, son importantes las propias NPs catalíticas, como el soporte sobre el que se encuentran depositadas, pues éste va a permitir una optimización del catalizador, así como su estabilización.

Las NPs con la estructura CE consiguen aumentar la actividad catalítica del metal utilizado en la superficie, porque ésta se encuentra sometida a tensión o compresión (esfuerzo), en comparación con las NPs monometálicas del mismo. Actualmente, las NPs de CE se han convertido en un tema interesante, porque sus composiciones, estructuras, y tamaños de partícula, se pueden ajustar de una manera controlable. Para mejorar su actividad catalítica y durabilidad, algunas NPs CE se han estudiado como electrocatalizadores de CsC. Las propiedades catalíticas mejoradas podrían ser atribuidas principalmente a las características estructurales y electrónicas distintivas de los envoltentes adaptados por los núcleos de Au, que son altamente dependientes en el espesor del envolvente y la uniformidad. Estudios recientes [40] sobre NPs Au-Pd CE y aleaciones en NPs soportadas en diversos materiales de carbono también han sugerido una mejora en la actividad catalítica y estabilidad con respecto a los catalizadores de Pd monometálicos. La síntesis de las NPs con estructura CE se realiza mediante la reducción sucesiva de un metal (A), sobre un núcleo compuesto por otro metal

(B). Normalmente, la capa del metal (A) se encuentra sometida a deformación (strain) y, por tanto, puede presentar importantes propiedades catalíticas. Con la estructura CE se consigue aumentar la actividad catalítica del metal utilizado en la superficie, en comparación con las NPs monometálicas del mismo. De esta forma, sustituyendo el núcleo de las NPs con metales más baratos o no preciosos, se consigue una elevada eficiencia de utilización del catalizador y reducir su costo. Esta mejora de la actividad se puede atribuir a los cambios electrónicos, estructurales y morfológicos inducidos en las NPs CE. Esto implica que las propiedades catalíticas de un metal se pueden modificar seleccionando un metal apropiado como núcleo. Un esquema representativo de la estructura CE se presenta en la figura 2.3.

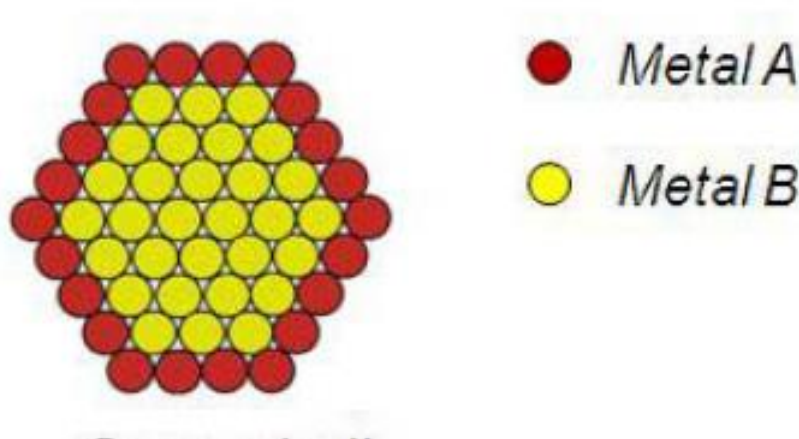


Figura 2.3: Representación esquemática de la estructura CE [10].

El método crecimiento de semilla (seeding growth method) es el más utilizados para sintetizar NPs con estructura CE. En este método se utilizan pequeñas NPs como “semillas”, que impulsan el crecimiento de NPs más grandes con el tamaño deseado en presencia de una sal metálica y un agente reductor. Además, este tipo de métodos presentan la ventaja de eliminar la nucleación, facilitando el crecimiento de las partículas.

## 2.5. Parámetros estructurales de NPs sobre las propiedades catalíticas

La morfología de las NPs depende principalmente de los parámetros de fabricación, tales como: temperatura, método de fabricación, flujo del material de crecimiento, presencia del soporte, entre otros. Existen distintas formas de NPs, las cuales pueden tener diferentes morfologías, como: esféricas, prismáticas en forma de cebolla (propia mente nombradas CE), etc.

Las características estructurales, tamaño de partícula y calidad superficial de los electrocatalizadores dependen en gran medida del método de preparación. El tamaño de partícula es un parámetro importante en catálisis o electrocatálisis, porque a menor tamaño de partícula se tiene un área superficial mayor, esto es, un mayor número de sitios activos y por lo tanto una mayor actividad catalítica. La capacidad de cada método para generar las NPs con diferente intervalo de distribución de tamaños, estructura superficial o la potencialidad para formar una superficie porosa-activa, tiene sus efectos en la actividad del electrocatalizador.

## 2.6. Materiales de soporte para electrocatalizadores en CsC

Una de las cuestiones importantes en la CsC, es la durabilidad de los catalizadores, en condiciones de operación severas. Los catalizadores usados en las CsC son comúnmente NPs de Pt depositadas en carbón negro. El inconveniente de utilizar carbón es la corrosión, inducida por la oxidación en el funcionamiento de la celda, lo que conduce a la pérdida del catalizador y con ello la disminución de la actividad catalítica de las NPs.

La corrosión del carbono se vuelve más grave cuando la celda opera a altas temperaturas, dando lugar a aislamiento eléctrico, desprendimiento, migración y pérdida del catalizador. Debido a los problemas antes mencionados con el carbono, se han desarrollado alternativas de nuevos materiales carbonosos para ser usados como soporte, como, por ejemplo: NTC, NFC, carbón mesoporoso y grafeno. También óxidos metálicos se han empleado como soportes tales como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{SnO}_2$ , debido a su alta resistencia a la oxidación [49].

El principal objetivo de la tecnología de las CsC es desarrollarlas con un bajo costo, rendimientos altos y materiales con tiempos de vida largos como catalizadores. Sin embargo, las CsC aún tienen costos altos y la energía generada en consecuencia es costosa [43].

Se han explorado varias vías para tratar de reducir los costos y aumentar el rendimiento en las CCs, como:

- Reducción de la carga de catalizador en los electrodos.
- El desarrollo de una nueva capa fina de Pt nanoestructurada.
- Disminuir el tamaño de las NPs del electrocatalizador.
- Reducción de la dependencia de electrocatalizadores a base de Pt, desarrollando aleaciones binarias, ternarias y electrocatalizadores libres de Pt.
- Mejorar la dispersión del electrocatalizador utilizando nuevos métodos de fabricación.
- Desarrollo de métodos de fabricación del ensamble membrana electrodo, que permitan una mejor dispersión y utilización del catalizador.
- El uso de nuevas técnicas que permitan facilitar el transporte de masa del combustible a la superficie del electrodo de la celda.
- Mejorar el rendimiento de los materiales de soporte carbonosos y la exploración de nuevos soportes no carbonosos para el electrocatalizador.

Las NPs que son soportados muestran una mayor actividad y estabilidad que los que no están soportados. Un soporte se caracteriza principalmente por su área superficial, conductividad eléctrica y estabilidad electroquímica. Un soporte ideal debe cumplir con ciertas características, como son: una conductividad eléctrica buena, interacción electrocatalizador soporte, área superficial grande, resistencia alta a la corrosión y debe ser fácil de recuperar.

Una buena interacción entre soporte y electrocatalizador no sólo mejora la eficiencia, evita la pérdida del electrocatalizador y gobierna la transferencia de carga. También, puede ayudar para evitar que el catalizador no se envenene con especies que se absorben, como por ejemplo el CO, producto de la oxidación del metanol.

El rendimiento en las CsC se rige esencialmente por el catalizador y el material donde se soporta, porque influyen fundamentalmente en el desempeño, durabilidad y eficiencia. Actualmente, los soportes carbonosos son los más usados, gracias a que tienen grandes áreas superficiales que apoyan para que se lleve a cabo la reacción electroquímica, además de que tienen una buena conductividad eléctrica. No obstante, los soportes carbonosos sufren corrosión a potenciales altos y a través del tiempo, por eso la importancia de buscar alternativas de materiales para soportar al catalizador que le den un alto rendimiento y que no sea corrosivo.

En las últimas décadas, se han investigado una gran variedad de materiales utilizados como soportes, pero en general se pueden clasificar en dos categorías; los soportes a base de carbón o carbonosos y los no carbonosos. En la primera categoría se encuentran las nanoestructuras de carbón, nanotubos de carbón, nanodiamantes, nanofibras de carbón y grafeno. Este tipo de soportes se caracteriza por tener un área específica, conductividad eléctrica y resistencia altas en medios ácidos y alcalinos. En la segunda categoría se encuentran la titania, óxido de indio, alúmina, sílice, nanoestructuras de óxido de tungsteno, óxido de cerio, óxido de circonio y polímeros conductores. La búsqueda de soportes no carbonosos, es principalmente para hacer frente a la corrosión de los soportes carbonosos, que conlleva a la pérdida del electrocatalizador y la baja del rendimiento en la CC.

## 2.7. Soportes nanoestructurados de carbón

Los soportes de carbón negro especialmente el carbón Vulcan XC72R son los más comúnmente usados para electrocatalizadores de Pt en la mayoría de los estudios y aplicaciones. Se componen de partículas casi esféricas de grafito, que tienen menos de 50 nm de diámetro, éstas se unen y forman aglomerados de alrededor de 250 nm. Las partículas tienen estructura policristalina, un área superficial apreciable (aproximadamente  $250 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para carbón Vulcan XC72R), bajo costo y fácil disponibilidad. Aunque son ampliamente utilizados, sufren de algunos problemas como: la presencia de impurezas, microporos profundos que atrapan las NPs del catalizador, lo cual hace que los reactivos no lleguen al catalizador reduciendo la actividad catalítica, es termoquímicamente inestable, en condiciones ácidas se favorece la corrosión.

## 2.8. Nanodiamantes y diamantes dopados

La introducción del diamante como un material para electrodos se dio en 1983 por Iwaki y más tarde, en 1987 por Pleskov [59]. El posterior desarrollo de métodos altamente eficaces para producir nanodiamantes conductivos, aceleró el desarrollo de electrodos basados en materiales de diamante.

A través del dopaje, la película de diamante puede ser semiconductor, semimetálica o superconductor. La relación de diamante conductor y electroquímica, abrió un nuevo campo en

la electroquímica de semiconductores. Un electrodo de diamante tiene una amplia ventana de potencial electroquímico [22].

Las características electroquímicas varían dependiendo de la naturaleza del diamante, el nivel de dopado de boro, la relación de grafito con diamante, la morfología de la superficie y el electrolito utilizado. El Diamante dopado con boro es reconocido como uno de los mejores electrodos.

Se han presentado muchos informes exitosos sobre el uso de electrodos macroscópicos de diamante para la electroquímica fundamental, bio electroquímica, electroanálisis, electrosíntesis, electrocatálisis y aplicaciones relacionadas [59].

El diamante sin dopar es un aislante eléctrico con una banda prohibida mayor a 5 eV. Para poder ser utilizado como soporte es necesario doparlo, entre los dopantes más comunes está boro, fosforo y nitrógeno. Boro tiene una energía de activación baja, lo que hace que sea el dopante más popular. Películas de diamante dopadas con boro han sido estudiadas como soportes en CsC. Las películas de diamante dopadas son deseadas como un material de soporte debido a su amplia ventana de potencial electroquímico en medios acuosos y no acuosos, una estabilidad electroquímica alta y resistencia elevada a la corrosión en medios ácidos y alcalinos [43].

Se han utilizado diversos métodos para depositar Pt en las películas de diamante dopado, también se ha tratado de optimizar el proceso de deposición de NPs bimetálicas base Pt (Pt, Pt-RuO<sub>2</sub>, Pt-RuO<sub>2</sub>-RhO<sub>2</sub> y Pt-SnO<sub>2</sub>). Se encontró que estos electrodos ofrecen estabilidad a largo plazo y alta resistencia a la corrosión.

Un estudio mostró que Pd soportado en diamante aislante muestra nanoestructuras altamente cristalinas, lo que indica que pueden ser usados como potenciales electrocatalizadores en las CsC [53].

## 2.9. Nanofibras de carbono como soporte de catalizadores

Los materiales basados en carbono constituyen un conjunto de soportes muy flexible para la preparación de catalizadores heterogéneos. Sus propiedades físicas y químicas se pueden modificar y ajustar para desarrollar una elevada área superficial, y así dispersar convenientemente la fase activa, o bien conseguir una distribución de tamaños de poro adecuada y facilitar así la difusión de especies químicas [44].

Incluso es posible modificar su acidez/basicidad para obtener las mejores prestaciones. Este conjunto de materiales presenta una serie de ventajas sobre otros tipos de materiales como:

- Buena resistencia tanto a medios básicos como ácidos.
- Estabilidad estructural a altas temperaturas.
- Relativa flexibilidad en la distribución de tamaños de poro.

- Amplia variedad de formas a nivel macroscópico (granos, polvo, fibras, telas, pellets, monolitos, discos, etc.).
- Propiedades químicas superficiales controlables.
- Fácil recuperación de la fase activa mediante combustión del carbono.
- Económicamente viables en comparación con otros soportes convencionales como los óxidos metálicos.

Existe una amplia variedad de materiales de carbono que difieren entre sí en la morfología y estructura del carbono presente. Los más importantes históricamente en cuanto a utilización son los carbones activados y los negros de carbono, en forma granular o pulverulenta, aunque hay un interés creciente en modificar la disposición espacial del carbono, como ocurre con las fibras y telas de carbono, nanotubos y nanofibras [44].

El uso de CNF como soporte de catalizadores se ha estudiado en varios procesos catalíticos, dedicándose una especial atención a las reacciones en fase líquida, debido principalmente a que la alta superficie externa y mesoporosidad de las CNF permiten una disminución significativa de las limitaciones en la transferencia de materia, en comparación con otros soportes con una microporosidad más desarrollada, como, por ejemplo, los carbones activados. Una de las reacciones catalíticas más ampliamente estudiadas es la hidrogenación, tanto en fase líquida como en fase gas, considerando principalmente dos grupos de reacciones: hidrogenación de alquenos e hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados. Este tipo de reacciones son altamente sensibles a la naturaleza de la interacción entre el metal (fase activa) y el soporte [42].

Cabe destacar al respecto los trabajos en los años noventa de Baker y cols. y de Hoogenraad y cols. sobre la hidrogenación de distintas moléculas orgánicas utilizando catalizadores soportados en CNF y compuestos por diversos metales como Fe, FeCu, Ni, Pd, Rh, Pt, etc. Varios trabajos han mostrado mayores actividades catalíticas y mejores selectividades de algunos metales como Ni, Pt, Pd, Ru o Rh soportados sobre CNF en comparación con otros soportes convencionales como carbón activado u óxidos metálicos, incluso a pesar de que estos últimos permiten una mejor dispersión de la fase activa. Varios autores apuntan a que la mejora en actividad catalítica se debe a la orientación preferencial de las nanopartículas catalíticamente activas sobre el soporte.

Los cristalitos metálicos adoptan morfologías de poco espesor sobre las NFC lo cual ocurre cuando hay una fuerte interacción entre metal y soporte. Desafortunadamente, en dichas publicaciones sería necesaria una caracterización en mayor profundidad para poder descartar explicaciones alternativas a dicho comportamiento, como por ejemplo efectos de mejora en la transferencia de carga.

## 2.10. Nanotubos de carbón como soporte de catalizadores

Los NTC han atraído mucha atención después de su descubrimiento por Iijima (NEC, Japón) en 1991 [44]. Los NTC son nanoestructuras 2-D, típicamente formados por tubos

laminados que se forman de hojas individuales de átomos de carbono dispuestos hexagonalmente, como se muestra en la figura 2.4. Los nanotubos pueden ser de pares simple (SWCNT, *Single Walled Carbon Nanotubes*) o de paredes múltiples (MWCNT, *Multiple Walled Carbon Nanotubes*), dependiendo del método de síntesis y el catalizador empleado para fabricarlos.

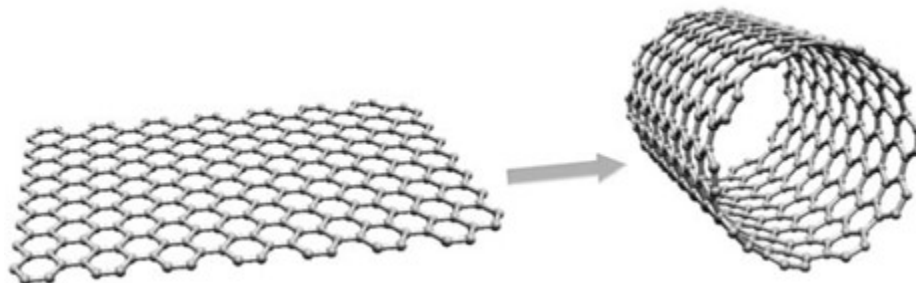


Figura 2.4: Estructura de un nanotubo de carbón.

Los principales métodos de síntesis de nanotubos de carbono son el arco de descarga, la ablación láser y la deposición química de vapor. Todos ellos son métodos que se denominan ascendentes (*o bottom – up*), pues pretenden obtener una determinada nanoestructura a partir de sus componentes básicos, en este caso a partir de los propios átomos de carbono.

Sea cual sea el método empleado, los nanotubos suponen una pequeña fracción del producto obtenido, en el que aparecen además otros compuestos de carbono, como nanopartículas de grafito, polvo amorfo de carbono y fullerenos mezclados con distintos metales, empleados como catalizadores en la síntesis. Estas impurezas interfieren en la caracterización de los nanotubos y afectan a las propiedades y aplicaciones esperadas.

Los NTC han sido ampliamente explorados en aplicaciones como soporte del catalizador en celdas de combustible. Se ha mostrado que los MWCNT presentan una mayor conductividad eléctrica, mientras que los SWCNT muestran una mayor área superficial [44].

Se ha reportado una gran cantidad de trabajos donde se utilizan los NTC como soporte de NPs de Pt, estos catalizadores han sido evaluados en la reacción de reducción de oxígeno y la MOR, mostrando una mejor actividad para estas reacciones. Ahmadi et al. Utiliza NTC modificados con azufre como soporte de NPs de Pt. Se encontró que las NPs de Pt, tenían una buena dispersión y distribución de tamaños con un tamaño medio menor a 3 nm. El catalizador de Pt/NTC sintetizado, mostró una mayor respuesta y estabilidad a largo plazo respecto a Pt/C comercial, para la MOR [43].

Park et al. realizaron pruebas de esfuerzo acelerado en Pt/NTC para estudiar las pérdidas de polarización y comportamiento eléctrico en cátodos de CsC. Comparando el Pt/NTC y el Pt/C Vulcan XC72R, el catalizador basado en NTC, mostro una mayor retención de área, incremento más pequeño en la resistencia y una degradación más lenta del rendimiento en la CC. Esta conclusión confirmo la mayor resistencia a la corrosión de los NTC y también una interacción más fuerte con las NPs de Pt.

## 2.11. Óxidos metálicos en las CsC

Es sabido que uno de los materiales más usados como catalizadores es el Pt, también es sabido que es un material caro y su suministro es limitado, debido a la escases en la corteza terrestre.

Considerando su aplicación en CsC, el recurso natural del Pt es insuficiente. Por lo tanto, se han hecho muchos intentos para reducir el uso del Pt y por lo tanto el costo de la CsC, además de mejorar su desempeño. Entre estos intentos esta la preparación de nanocatalizadores altamente dispersos en la superficie del soporte y aleaciones con otros metales de transición.

Otra cuestión importante es la durabilidad a largo plazo de los catalizadores. La aglomeración de las NPs metálicas y la corrosión de los soportes, conduce a la degradación de los catalizadores, disminuyendo su eficiencia. Estos efectos se pueden disminuir, eligiendo un soporte que tenga fuertes interacciones con el metal.

Uno de los materiales más usados como soporte de catalizadores es el carbón Vulcan XC72R, este material tiene una desventaja, se corroe a voltajes superiores a 0.9 V, lo que puede causar que las NPs de metal se desprendan de la superficie del soporte, por lo tanto, conduce a la degradación de la eficiencia en la CC. Por lo tanto, es necesario que los soportes sean establecen las condiciones electroquímicas requeridas, también deben ser materiales estables en entornos altamente ácidos y alcalinos.

Los óxidos metálicos a base de metales no nobles tienen amplias aplicaciones, principalmente porque son materiales abundantes, bajo costo y amigables con el medio ambiente, además tienen características para su posible aplicación en CsC, como: alta resistencia a la corrosión, mucho más alta que el carbón en las condiciones de operación de la celda, porque los metales en los óxidos metálicos tienen un alto estado de oxidación y no pierden electrones para aumentar su estado de oxidación; pueden actuar como cocatalizadores o soportes que tienen fuertes interacciones con Las NPs metálicas del catalizador. Las fuertes interacciones podrían prevenir la aglomeración de las partículas metálicas, también podrían producir un efecto electrónico y modificar las propiedades catalíticas del metal; Tienen abundantes grupos hidroxilo en su superficie, que funcionan como cocatalizadores de los metales nobles [60].

Debido a sus ventajas se han utilizado óxidos metálicos como catalizadores, cocatalizadores y como soporte, para CsC con electrolitos ácidos y alcalinos.

## 2.12. Óxido de titanio $\text{TiO}_2$ como material de soporte de electrocatalizadores

Los óxidos de titanio han sido ampliamente aplicados en el campo fotoeléctrico y eléctrico, desde su uso por Fujishima y Honda para la fotólisis del agua [60]. También han sido considerados como material de soporte para los catalizadores en las CsC, debido a su estabilidad en las condiciones de operación de la CC, costo bajo, no toxicidad, la disponibilidad comercial y la facilidad de controlar su tamaño y estructura.



Una gran ventaja es la presencia de interacciones entre los óxidos de titanio y las NPs metálicas, que podría evitar la aglomeración de las partículas del metal, dispersa los átomos del metal en los conglomerados y modifica las propiedades electrónicas de los catalizadores metálicos.

Se ha informado que los electrodos a base de  $\text{TiO}_2$  cambian las propiedades electrónicas en la superficie de los catalizadores de Pt. La adsorción de especies químicas en la superficie del catalizador fue débil, sólo porque había una fuerte interacción entre el Pt y  $\text{TiO}_2$ , Liu et al. También informó que había algún efecto cooperativo para catalizadores de Pt en la existencia de  $\text{TiO}_2$ , haciendo que el CO adsorbido se oxidara rápidamente [54].

## 2.13. Celda de combustible alcalina de metanol directo (DMAFC)

Una contribución importante a la baja del rendimiento en una DMFC es la restricción cinética en la MOR. Se ha sugerido que se puede mejorar de manera fácil la cinética de la MOR, utilizando medios básicos. En consecuencia, el enfoque se ha centrado en el estudio de desarrollar un análogo a la DMFC, es decir, una celda de combustible alcalina de metanol directo (DMAFC). Un problema potencial con el uso de un electrolito alcalino, es su reacción con  $\text{CO}_2$  para producir carbonatos. Sin embargo, al usar una membrana conductora de aniones, no hay iones hidróxido libres en la disolución y los problemas asociados a la carbonatación son menos probables que ocurran.

Además de la ventaja de mejorar la cinética de oxidación anódica y de una polarización reducida, las CsC que operan mediante la conducción de iones  $\text{OH}^-$ , ofrece una serie de características:

- Reducen el costo en la reacción de reducción de oxígeno, debido a que los catalizadores no platinados, como plata o cobalto, se desempeñan favorablemente en este entorno.
- Muchos materiales presentan mayor resistencia a la corrosión en ambientes alcalinos, que en ambientes ácidos.
- El arrastre electro-osmótico transporta el agua lejos del cátodo evitando la inundación en el cátodo.
- El transporte de iones hidróxido desde el cátodo al ánodo debe reducir el problema de *crossover* del metanol en la pila de combustible.

Uno de los principales desafíos en el desarrollo de DMAFC, es la disponibilidad de membranas de intercambio aniónico adecuadas que ofrezcan una conductividad iónica adecuada y que sean estables bajo las condiciones de operación de la CC. Una desventaja de la membrana aniónica es que la conductividad iónica puede ser inferior a la de las membranas de conducción iónicas  $\text{H}^+$ . Este factor afecta a la membrana, la capa de interface membrana-catalizador y las capas limitadas del catalizador. En el último caso, esto ocurre si el material de intercambio aniónico se usa como ionómero para mejorar la conductividad iónica tanto en

el ánodo como en el cátodo. Por lo tanto, habrá un compromiso entre la conductividad iónica y la actividad del catalizador, tanto en el ánodo como en el cátodo. Un diagrama esquemático de las reacciones electroquímicas y los procesos de transporte en el DMAFC se muestra en la figura 2.5. La conducción iónica en este sistema es por el transporte de iones  $\text{OH}^-$  desde el cátodo hasta el ánodo [41].

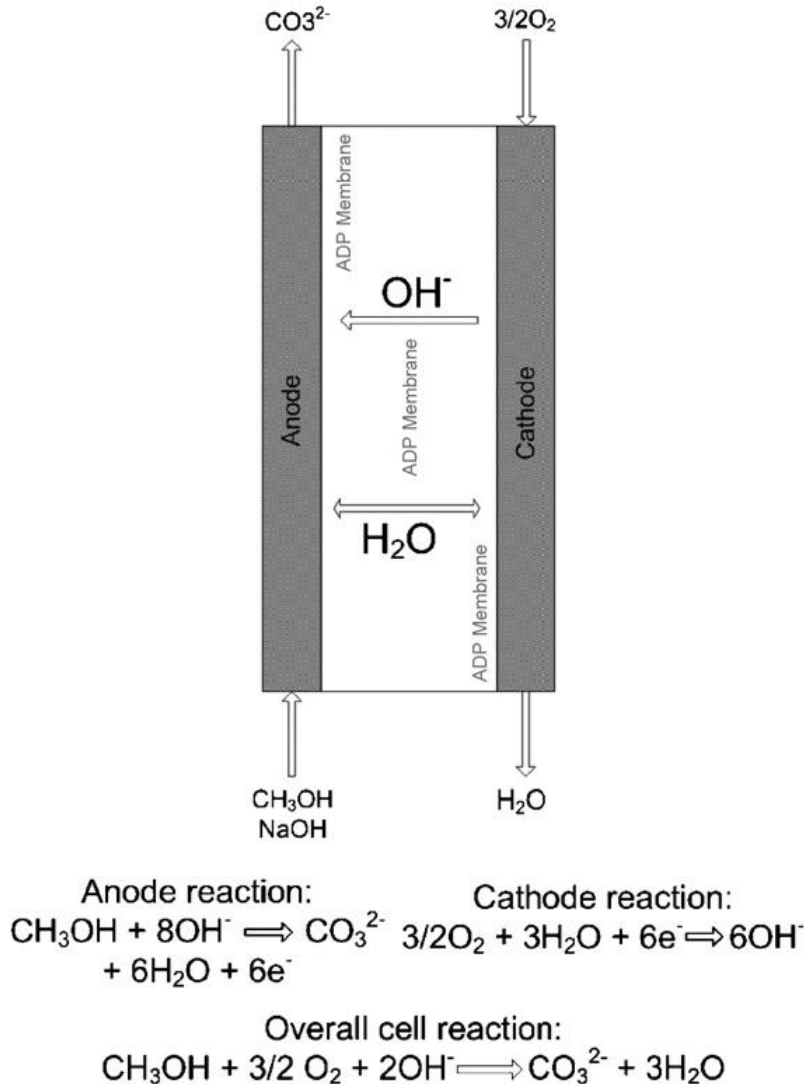
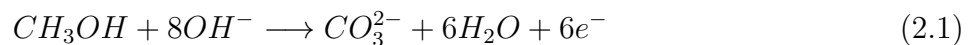


Figura 2.5: Procesos de transporte en una DMAFC [41].

Reacciones que se llevan a cabo en una DMAFC.

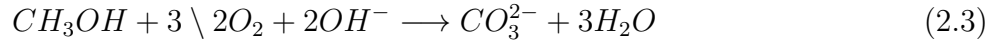
Reacción anódica



Reacción catódica



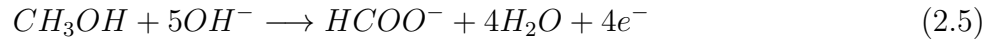
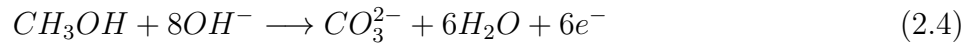
Reacción global de la celda



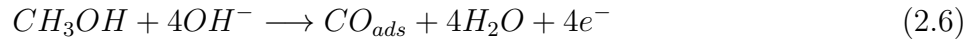
## 2.14. Oxidación del metanol en medio alcalino con ánodos basados en Pt

La MOR en medios alcalinos es una reacción de interés para las DMAFC. Históricamente, las DMAFC presentaban problemas derivados de la carbonatación del electrolito, estos problemas se pueden superar, incluyendo el uso de celdas diseñadas para operar con electrolitos de carbonato, el uso de electrolitos recirculantes, o el uso de electrolitos de membrana de intercambio aniónico [47].

Las posibles rutas para la MOR se presentan a continuación. Tanto el carbonato como el formiato, han sido identificados como productos de la MOR en medios alcalinos. Las reacciones de la semiceldas que conducen a la formación de estos productos están representadas por las ecuaciones 2.4 y 2.5.



Ambas reacciones sucederían necesariamente a través de varios intermedios adsorbidos. Se sabe que la ecuación 2.4 procede al menos en parte a través de un intermedio de CO adsorbido, que se forma en la ecuación 2.6.



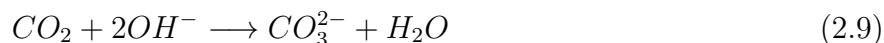
El CO adsorbido se elimina posteriormente según la ecuación 2.7.



El OH adsorbido en la ecuación 2.7 está formado por la descarga de iones hidróxido, como se describe en la ecuación 2.8.



En un electrolito de carbonato tal como el utilizado por Cairns et al., el producto disuelto  $CO_2$  será rechazado de la disolución como  $CO_2$  gas. En un entorno fuertemente alcalino tal como una disolución de NaOH, el  $CO_2$  se convertirá rápidamente en  $CO_3^{2-}$ , vía la ecuación 2.9.



En condiciones potenciodinámicas y potencioestáticas, se ha observado que la actividad catalítica para la MOR, es más alta en catalizadores de Pt y Pt/Ru, no soportados y soportados en carbono, en electrolitos alcalinos que en ácido sulfúrico.

La actividad aumentada en medios alcalinos resulta de al menos dos factores: la falta de adsorción específica de iones espectadores en soluciones alcalinas y la mayor cobertura de OH adsorbido a potenciales bajos, que se requiere para la oxidación de metanol.

## 2.15. Mecanismo de oxidación del metanol en medios alcalinos

A potenciales bajos, la oxidación de metanol en estado estacionario es una reacción lenta. La adsorción de metanol y la des hidrogenación continúan a bajo potencial, pero el proceso es rápidamente envenenado por la acumulación de CO (2.6), que no se oxida fácilmente a bajos potenciales.

Algunos trabajos han encontrado evidencia que sugiere que el paso de limitante en la velocidad durante la MOR en Pt en medios alcalinos, es una etapa química que implica la reacción de un intermedio de MOR adsorbido (tal como CO o CHO) y OH adsorbido. Aunque algunos OH adsorbidos, se requiere para la MOR, a una alta cobertura de OH, la actividad de la MOR disminuye, por lo que una cobertura intermedia de OH parece ser óptima para la oxidación de metanol. La disminución de la actividad con una cobertura de OH muy alta puede deberse en parte a la conversión de OH activo electroquímicamente en óxido electroquímicamente inactivo.

El producto final de la MOR en medios alcalinos es objeto de cierta controversia. Mientras que muchos autores han asumido que el producto final es carbonato (ecuación 2.4), sin probar esta suposición, las mediciones in situ revelaron que, bajo ciertas condiciones, el formiato es el principal producto (ecuación 2.5).

# Capítulo 3

## Generalidades del proyecto

### 3.1. Objetivo general

Estudiar mediante técnicas electroquímicas electrocatalizadores de Pd usando distintos soportes en la reacción de oxidación de metanol para saber cómo afecta su actividad catalítica

### 3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar NPs de Pd por el método de impregnación utilizando como material de soporte: Carbón Vulcan XC72R, DP y  $\text{TiO}_2$ .
- Sintetizar NPs Au-Pd CE mediante un método coloidal y soportarlas en: Carbón Vulcan XC72R, NFC, NFCO, NTC y NTCO.
- Caracterizar las NPs de Pd y Au-Pd CE en los diferentes soportes.
- Realizar el estudio electroquímico para la reacción de oxidación de metanol, usando voltamperometría cíclica y cronoamperometría.
- Evaluar la actividad catalítica del Pd y Au-Pd CE en los diferentes soportes en la reacción de oxidación de metanol a través de la densidad de corriente anódica en estado estacionario,  $j_a$ .

### 3.3. Hipótesis

Los electrocatalizadores de Pd y Au-Pd CE soportados en materiales distintos al carbón presentarán una mayor actividad catalítica en la reacción de oxidación de metanol.

### 3.4. Justificación

Las CsC son una alternativa para generar energía eléctrica, una limitante para el uso de esta tecnología es el costo de los componentes, principalmente el catalizador. El Pt es el metal más usado y estudiado como electrocatalizador; sin embargo, es un material escaso y por lo tanto tiene costos altos, los que impiden la comercialización de las CsC. Se ha estado

buscando alternativas para sustituir este electrocatalizador, una de ellas son los electrocatalizadores de Pd y base Pd.

En la búsqueda de mejorar la actividad catalítica, se ha desarrollado diversas investigaciones, como la combinación de dos o más metales en diferentes configuraciones (aleaciones, corazón envolvente, entre otras), el tipo de electrolito que se utiliza, el soporte del catalizador, etc. Con respecto al soporte, los materiales de carbono son los más utilizados, ya que poseen características deseables como, una buena conductividad eléctrica, un área superficial alta y bajos costos. Sin embargo, el rendimiento de los catalizadores es insuficiente a lo largo de la operación de la CC, debido a que los soportes de carbón se corroen lo que conlleva a la pérdida del catalizador y con ello la baja de eficiencia de la CC.

Los materiales utilizados como soportes tienen una gran influencia en las propiedades del catalizador, como: tamaño de la partícula, morfología, estabilidad y dispersión. Por otra parte, los soportes pueden afectar el rendimiento del catalizador en la CC, alterando los mecanismos de transporte de masa, el área real activa. Por lo tanto, la optimización de los soportes es importante para el desarrollo de las CsC. Lo que se busca en este trabajo es evaluar la actividad catalítica de las NPs de Pd y Au-Pd CE soportadas en:  $\text{TiO}_2$ , polvo de diamante, NTC, NTCO, NFC y NFCO para la MOR con la finalidad de aumentar la actividad catalítica y durabilidad del catalizador, para que este tipo de tecnología se pueda comercializar para la generación de energía eléctrica.

# Capítulo 4

## Metodología Experimental

### 4.1. Síntesis de NFC

En primer lugar, se describe el procedimiento experimental para la obtención del catalizador que fue utilizado para el crecimiento de las nanofibras de carbono (CNF) mediante la descomposición catalítica de metano.

### 4.2. Catalizador para el crecimiento de NFC

El catalizador utilizado para el crecimiento de NFC es un catalizador masivo basado en níquel, con una pequeña cantidad de cobre y con alúmina como promotor textural. El método elegido para la obtención del catalizador es el de co-precipitación, consistente en la precipitación simultánea de los hidróxidos de los metales a partir de sus nitratos. La composición del catalizador elegida fue de 78 % de Ni, 6 % de Cu y 16 % de Al, en relación atómica. La elección de la composición del catalizador, así como del método de obtención es fruto de trabajos anteriores del grupo de investigación de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica, Zaragoza, España, en los que se observó una elevada conversión de metano, así como una alta estabilidad en el tiempo en comparación con otros métodos y composiciones estudiadas (Del-Rio, 2011).

El método consiste en la disolución en agua de las cantidades apropiadas de los nitratos  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y posterior adición de una disolución acuosa saturada de carbonato de sodio hasta alcanzar un pH igual a 7.0, con lo que se logra precipitar simultáneamente los correspondientes hidróxidos, como se muestra en las reacciones 4.1 - 4.3.



El sólido obtenido se filtra y se lava con abundante agua desionizada para secarlo posteriormente en estufa a 120 °C durante al menos 24 horas, la mezcla de los hidróxidos se muestra en la figura 4.1. Posteriormente, se calcina en una mufla a 450 °C durante 8.0 horas, proceso en el que los hidróxidos pasan a sus óxidos correspondientes, de acuerdo a las reacciones 4.4-4.6



De este modo, se obtiene un sólido de color negro, el cual es precursor del catalizador.



Figura 4.1: Mezcla de hidróxidos antes de calcinar

### 4.3. Reducción y crecimiento de nanofibras de carbono.

Estas etapas se realizaron en el reactor que se encuentra en el laboratorio de Conversión de Combustibles del Instituto de Carboquímica que se muestra en la Figura 4.2.





Figura 4.2: Reactor de cuarzo para la síntesis de las nanofibras de carbón

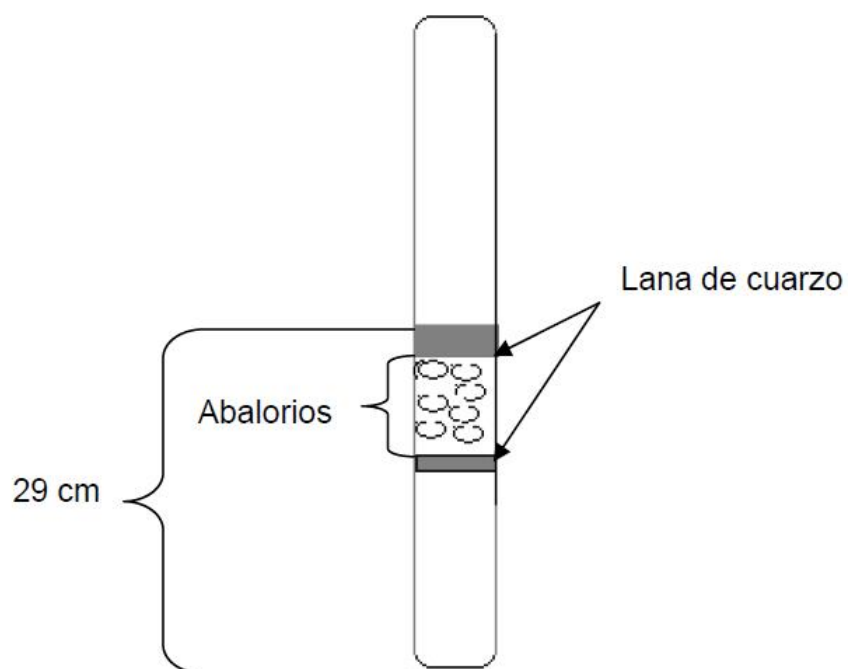


Figura 4.3: Preparación del reactor para la reacción.

En primer lugar, se prepara el reactor (Figura 4.3). Para ello se miden 29 cm desde la parte inferior del reactor, se marca porque ahí se va a situar nuestra base de lana de cuarzo, se introducen los abalorios y otra capa de lana de cuarzo.

Enseguida, se pesa 300 mg de catalizador calcinado y se vierten en el reactor preparado (Figura 4.4).

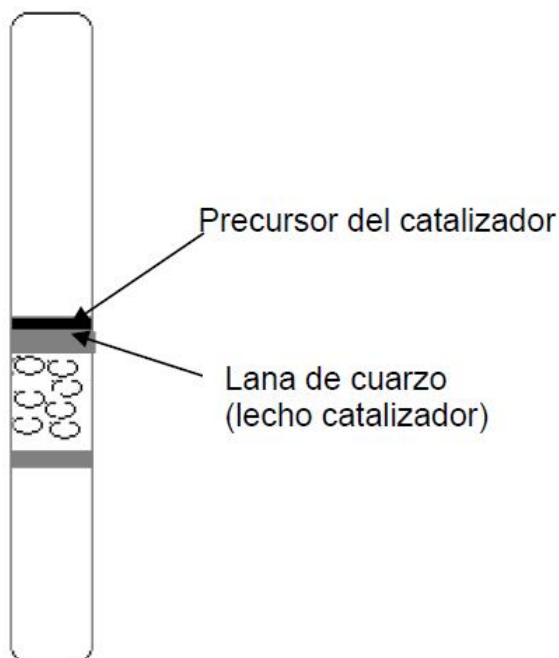


Figura 4.4: Introducción del precursor del catalizador en el reactor.

A continuación, se introduce el termopar con un tubo de cuarzo por la parte superior del sistema (Figura 4.5).

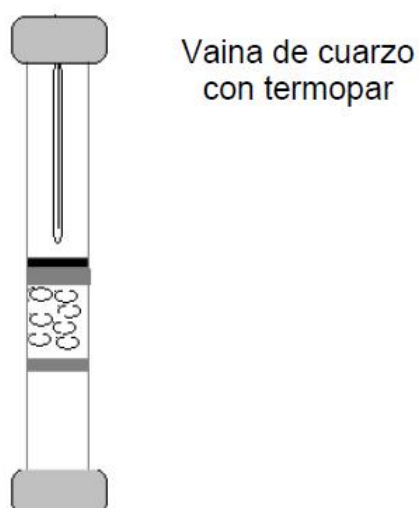


Figura 4.5: Introducción del controlador de temperatura del sistema.

Por último, se comprueba si hay fugas en el reactor antes de empezar a operar, para ello se llenó el reactor de  $N_2$  hasta que alcance una presión de 2.0-3.0 bares (viendo en el manómetro), se cierra el reactor y si en 10 minutos la presión permanece constante no hay fugas. Si se presenta una pérdida de la presión hay que asegurarse de que las roscas que sujetan

al reactor estén bien colocadas. Realizados estos pasos se realizó la síntesis de las nanofibras de carbón. La síntesis de nanofibras de carbono se ha realizado mediante descomposición catalítica de metano siguiendo la reacción 4.7.



La temperatura a la que se realizaron las nanofibras de carbón fue de 700 °C y 10 h de reacción.

Primero, el catalizador fue reducido con  $H_2$  y posteriormente tiene lugar la reacción con  $CH_4$ .

En la fase de reducción, los óxidos de Ni y Cu del precursor catalítico se ven reducidos, obteniendo Ni y Cu metálicos que constituyen la fase activa del catalizador en la síntesis de nanofibras de carbón, de acuerdo a las reacciones 4.8 y 4.9.



Al contrario que los otros dos óxidos, el óxido de aluminio no se reduce, actuando como promotor textural para evitar la sinterización térmica del Ni.

La reducción y crecimiento de las nanofibras de carbón fueron sintetizadas de acuerdo a la siguiente metodología:

1. Calentar el reactor a 550 celcius con un flujo constante de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.
2. Estabilización de la temperatura (50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>) hasta ver que se mantenga constante en 550 celcius.
3. Activación del catalizador mediante reducción durante 1.0 h en este paso se cambia el flujo a 20 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>.
4. El reactor fue purgado con H<sub>2</sub> con un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.
5. El reactor fue calentado hasta la temperatura de reacción (700 celcius) con un flujo de 50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.
6. Estabilización de la temperatura (50 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>) hasta mantener constante a 700 celcius.
7. Etapa de reacción, para esta etapa se cambia el flujo del reactor se alimenta un flujo

de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$  durante las 10.0 h que dura la reacción de descomposición del metano.

8. Una vez terminada la reacción de crecimiento de las nanofibras de carbón se enfría el reactor hasta temperatura ambiente, alimentando un flujo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

Después de la reacción, se observó que la capa de carbón que se ha crecido considerablemente respecto a la inicial. Como se muestra en la figura 4.6.

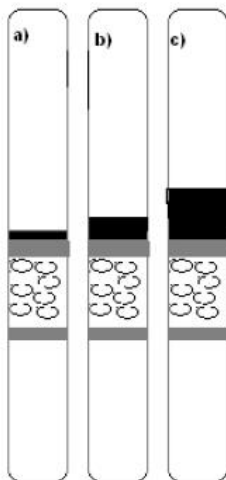


Figura 4.6: Crecimiento de nanofibras en el reactor. a) Primer día sin empezar la reacción, b) después de las primeras 5.0 h de reacción, c) Finalizada la reacción.

Las NFC sintetizadas se caracterizaron mediante SEM y XRD, para conocer sus propiedades estructurales.

#### 4.4. Funcionalización de las NFC

La funcionalización de las NFC fue colocando un gramo de las NFC obtenidas con 80 mL de 65 % ácido nítrico durante dos horas a  $120^\circ \text{C}$ .

El objetivo de la funcionalización es generar grupos oxigenados en la superficie de las NFC, facilitar el anclaje del precursor metálico para la síntesis de las NPs, disminuir el carácter hidrofóbico de las NFC y su purificación, porque al hacerle este tratamiento el catalizador utilizado se oxida y posteriormente se elimina con un lavado. Las NFC obtenidas después de la funcionalización le llamamos nanofibras de carbón oxidadas (NFCO). Este material se caracterizó mediante SEM y XRD.

#### 4.5. Síntesis de nanoestructuras de Pd

Los catalizadores de Pd se prepararon por el método de impregnación-reducción usando como agente reductor borohidruro de sodio, la síntesis se llevó a cabo en tres días.

En el primer día se realizó la etapa de impregnación. Se pesó 80 mg de soporte y se le adicionó 80 ml de agua, esta suspensión se puso en el ultrasonido durante una hora y después en agitación magnética durante otra hora, para asegurar que la mezcla fuera homogénea. La suspensión se volvió a colocar en ultrasonido, se adicionó hielo al agua del ultrasonido para que la temperatura siempre estuviera debajo de la ambiental ( $4.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), como se muestra en la figura 4.7, este paso es importante para la síntesis del catalizador, debido a que puede influir en el tamaño y morfología de las NPs.



Figura 4.7: Baño ultrasónico donde se llevó a cabo la síntesis de los catalizadores de Pd.

Una disolución de  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  fue preparada y añadida a la suspensión de del soporte a razón de 1.0 ml cada 5.0 min. Al acabar de añadir toda la disolución se dejó en ultrasonido durante otros 20.0 min.

El pH de la disolución se ajustó a 5.0 con hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), se colocó 30 minutos más al ultrasonido y se dejó en agitación magnética durante toda una noche. En el segundo día se llevó a cabo la etapa de reducción, para esto se preparó una disolución de borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) para una proporción de 1.0 mg  $\text{NaBH}_4$ /1.0 mg de metal/1.0 mg de agua. La suspensión del soporte y la sal precursora de Pd en el ultrasonido a  $4.0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se agregó la disolución de borohidruro de sodio gota a gota a razón de 1.0 ml cada 5.0 min. Al terminar, se dejó una hora en ultrasonido, y después toda la noche en agitación magnética.

En el tercer día, el catalizador se filtró y lavó con abundante agua, después se secó en la estufa a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El mismo procedimiento para obtener los diferentes catalizadores ( $\text{Pd/C}$ ,  $\text{Pd/DP}$  y  $\text{Pd/TiO}_2$ ) fue empleado.

## 4.6. Síntesis de NPs de Au

Las NPs Au se sintetizaron mediante el método coloidal, el cual consiste en la reacción de reducción del ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ). Se hizo reaccionar 190 ml de  $\text{HAuCl}_4$  con 10 ml de la disolución de citrato trisódico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ) en presencia de calor; el  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  funciona como agente reductor, estabilizante y mediador de pH. En general, las NPs de Au

se producen en disolución acuosa por la reducción del ácido tetracloroáurico, la disolución se agita fuertemente mientras se le añaden 10 ml del agente reductor esto hace que los iones de oro ( $\text{Au}^{3+}$ ) sean reducidos a átomos de  $\text{Au}^0$  [35]. Después, se colocó la disolución de NPs de Au en refrigeración para ser utilizadas posteriormente como semillas en la preparación de las NPs Au-Pd CE.

Preparación de la disolución de la sal precursora del Au: Se disolvió 0.018 gramos de  $\text{HAuCl}_4$  en 190 ml de agua desionizada con una resistencia  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  en un matraz bola. La disolución fue colocada a reflujo constante, dentro de una charola con aceite, la cual estaba entre  $115$  y  $120^\circ\text{C}$ . Cuando se llegó a la temperatura de ebullición, la disolución  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  fue agregada en un solo paso.

Preparación de la disolución del agente reductor: se disolvió 1.0 gr. de citrato de trisódico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ ) en 100 ml de agua desionizada con una resistencia  $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ , se inyectaron 10 ml del agente reductor a la disolución de la sal precursora del oro ( $\text{HAuCl}_4$ ), cuando la mezcla llegó a su punto de ebullición ( $\sim 91^\circ\text{C}$ ), se mantuvo en agitación magnética fuerte y calentamiento durante 20 minutos.

En la Figura 4.8, se muestra el montaje experimental para la síntesis de NPs de Au, así como el color rojo característico de la disolución coloidal de esta muestra.

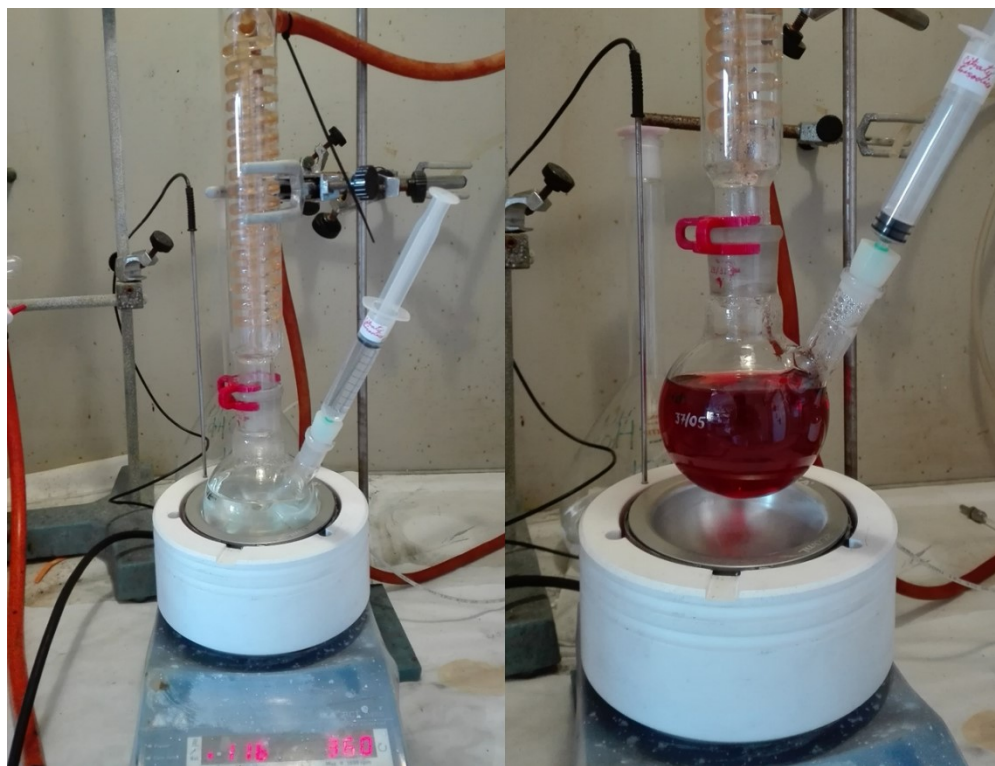


Figura 4.8: Montaje experimental para la síntesis de NPs de Au.



## 4.7. Preparación de las NPs de Au-Pd CE

La síntesis de NPs de AuPd CE se realizó usando los siguientes reactivos de alta pureza: ácido tetracloroáurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99.9 %), cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ , 99.999 %), citrato de trisódico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 99.5 %) y ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , 99.7 %). Las NPs de AuPd CE sintetizadas presentan un núcleo de 19.3 nm y un envoltorio de Pd de 9.9 nm [36]. La preparación de las NPs de Au-Pd CE se realizó por el método de crecimiento de semilla, este método es uno de los más utilizados para la síntesis de NPs con estructura CE. Las NPs de Au sintetizadas fueron empleadas como semillas, que promovieran el crecimiento de NPs más grandes con el tamaño deseado en presencia de una sal metálica y un agente reductor de fuerza media, como el ácido ascórbico.

La relación entre el diámetro total de las partículas CE (DCE) y el volumen necesario que hay que agregar de la sal metálica usada como envoltorio, viene dado por la ecuación 4.9.

$$D_{\text{CS}} = D_{\text{Au}} \left( 1 + \frac{V_{\text{Pd}} [\text{Pd}] V_{\text{Pd}}}{V_{\text{Au}} [\text{Au}] V_{\text{Au}}} \right)^{1/3}$$

Figura 4.9:

Donde,  $D_{\text{Au}}$  y  $V$  corresponden al diámetro de las NPs utilizadas como semilla y al volumen molar del metal correspondiente. Los términos de concentración, se refieren a las propias disoluciones de los precursores correspondientes. Así, el porcentaje en peso de ambos metales en las nanoestructuras CE puede ser controlado mediante la variación de la relación de los volúmenes de los mismos, obteniéndose NPs bimetalicas de distinta composición [36]. Se sintetizaron las NPs AuPd CE 9.9 nm de espesor de Pd.

La síntesis de las NPs de Au-Pd CE fue en dos etapas: la síntesis de NPs de Au como los núcleos, empleando citrato trisódico como agente reductor y estabilizador, y la segunda etapa donde se crecieron los espesores de Pd sobre los núcleos de Au por la reducción de su precursor  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  en presencia de ácido ascórbico. Las NPs de AuPd CE se soportaron en carbón Vulcan XC72R, NTC, NTCO, NFC y NFCO.

Preparación de la disolución de ácido tetracloropaladato,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ : se mezclaron 0.054 gramos de cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ) con 6.0 ml de 0.05 M HCl, se mantuvo en calentamiento y agitación magnética constante hasta disolver la sal de Pd, porque el  $\text{PdCl}_2$  es un reactivo insoluble a temperatura ambiente, después esta mezcla se aforó a 300 ml.

Preparación del ácido ascórbico (agente reductor): 0.88 gr. de ácido ascórbico  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ , aforados con agua desionizada en un matraz de 50 ml. Dos aspectos clave de esta síntesis son: la velocidad de goteo del ácido ascórbico y el uso de un baño de hielo. Estos pueden ser usados para controlar la tasa de formación de envoltorio de Pd, que debe ser lo suficientemente lenta para evitar la formación de una disolución sobresaturada. En la Figura 4.10, se muestra el montaje experimental para la síntesis de las NPs de AuPd CE, empleando el baño de hielo y una bureta en el control del goteo del ácido ascórbico.

Los electrocatalizadores sintetizados se caracterizaron mediante SEM, TEM, XRD y EDX, para conocer su estructura cristalina, morfología y composición. No todos los catalizadores



Figura 4.10: Montaje experimental para la síntesis de las NPs AuPd CE.

se caracterizaron con todas las técnicas antes mencionadas.

## 4.8. Microscopía electrónica de barrido

Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*).

La microscopía SEM se basa en el bombardeo, mediante un haz de electrones, de la superficie de la muestra que se desea analizar. Si la muestra no es buena conductora eléctrica se suele recubrir con una película metálica o de carbono para evitar que ésta se cargue cuando sea irradiada. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Cuando el haz primario entra en contacto con la superficie de la muestra, se produce una interacción entre ambos, dando lugar a electrones secundarios y retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía ( $<50$  eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie), debido a la colisión con el haz incidente, y generan una imagen tridimensional de la muestra. Los electrones retrodispersados, sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Éstos revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología, estructura y tamaño de las partículas de la muestra. En el presente trabajo, las observaciones SEM se realizaron en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica, con un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa (figura 4.11). El instrumento cuenta además con un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX, *Energy Dispersive X-Ray*).





Figura 4.11: Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3400 N.

## 4.9. Microscopía electrónica de transmisión

TEM permite la observación de muestra con espesores de no más de un par de cientos de nanómetros. Un TEM dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del espécimen. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

La microscopía TEM es especialmente útil por el alto contraste entre los átomos metálicos y ofrece información acerca del tamaño, distribución de tamaños, dispersión e incluso la morfología de las NPs.

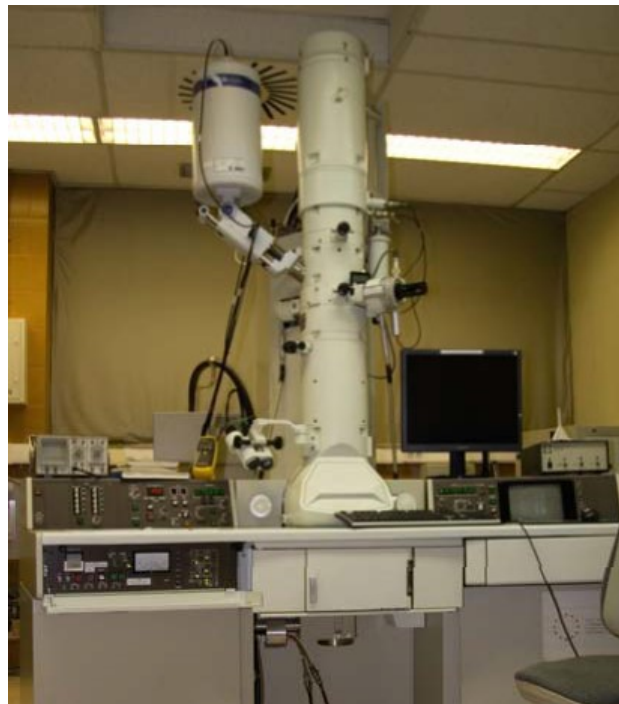


Figura 4.12: Microscopio electrónico de transmisión JEOL-2000 FXII.

En esta tesis el equipo que se utilizó fue un JEOL-2000 FXII (200 kV) con una resolución punto a punto de 0.28 nm, presente en el Servicio de Microscopía Electrónica del Centro

Politécnico Superior, en la Universidad de Zaragoza (figura 4.12).

## 4.10. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X o cristalografía de rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg. Es una de las técnicas más utilizadas para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, elementos que la hacen muy fiable.

Es especialmente útil para analizar la estructura cristalina de materiales. En esta tesis, se utilizó el difractómetro (figura 4.13) Bruker AXS D8 Advance, con configuración  $\theta - \theta$  y radiación  $\text{Cu-}\kappa\alpha$ , presente en el Servicio de Análisis del Instituto de Carboquímica.

La muestra se colocó en un portamuestras, con una configuración  $\theta - \theta$  y radiación  $\kappa\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ), el barrido fue hecho a  $1^\circ \text{ min}^{-1}$  para valores de  $2\theta = 20$  a  $80^\circ$ , los resultados se analizaron y deconvolucionaron con el software TOPAS.

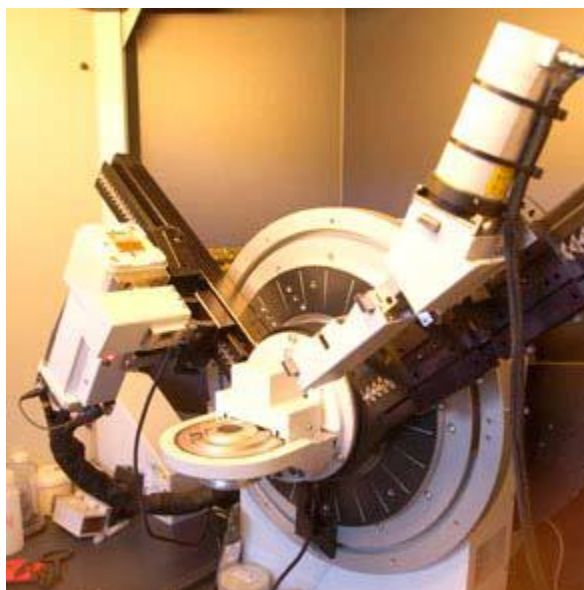


Figura 4.13: Difractómetro de rayos X. Bruker AXS D8 Advance.

## 4.11. Preparación de los electrodos de trabajo

Una vez teniendo las NPs sintetizadas, el siguiente paso fue adsorber las NPs en los materiales que se utilizaron como soporte, para esto se mezcló la disolución de las NPs de AuPd CE con 80 mg de material de soporte (carbón Vulcan XC72R, NTC, NTCO, NFC, NFCO) durante 48 h, después se filtró la mezcla y se colocó el filtrado en un horno a  $80^\circ\text{C}$

para eliminar el exceso de agua. Un polvo con contenido de 80 mg de carbón y 20 mg de NPs fue obtenido.

## 4.12. Preparación de tinta con los electrocatalizadores

Las tintas fueron elaboradas por mezclar 2.0 mg del electrocatalizador con 20  $\mu\text{L}$  de Nafion, se colocó en el ultrasonido por 10 minutos, para después agregar 250  $\mu\text{L}$  de agua desionizada y 250  $\mu\text{L}$  de etanol, nuevamente se colocó la mezcla en el ultrasonido por 50 minutos, se observó una tinta de color negro que es la que se empleó para modificar los electrodos de trabajo. Este procedimiento se hace para cada uno de los electrocatalizadores sintetizados y soportados.

## 4.13. Modificación del electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo que se utilizó fue una barra de carbón vítreo, es un material de gran utilidad en electroquímica debido a sus propiedades conductoras y su estabilidad frente a ácidos y bases fuertes en un amplio intervalo de potenciales y de temperaturas.

Antes de colocar la tinta a los electrodos de carbón vítreo, fueron pulidos con alúmina, hasta que la superficie de carbón vítreo quede con un acabado tipo espejo. En la figura 16 4.14, se muestran los electrodos de trabajo.

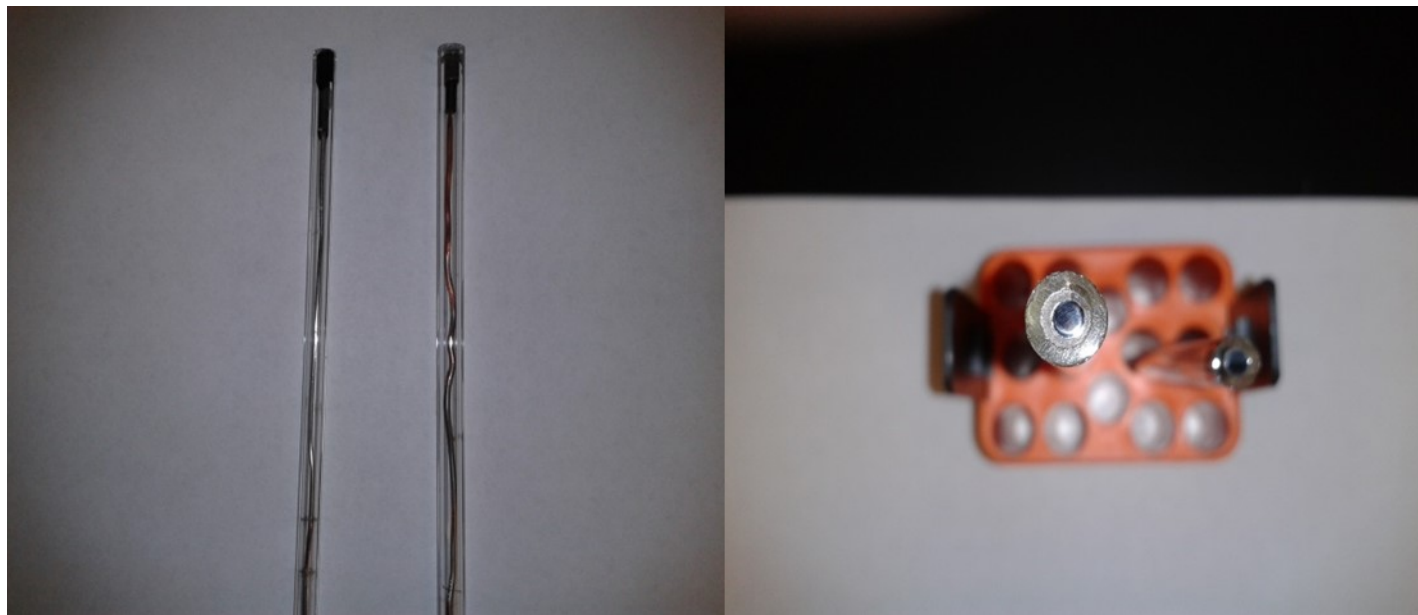


Figura 4.14: Imágenes de los electrodos de carbón vítreo empleados como electrodos de trabajo.

Después, 20  $\mu\text{L}$  de la tinta fueron colocados sobre la superficie de carbón vítreo. Posteriormente, se dejó en el horno a 60  $^{\circ}\text{C}$  durante 10 minutos para obtener una película de electrocatalizador sobre el electrodo de carbón vítreo. Se corrobora que la tinta quedó absorbida en el carbón vítreo de manera visual, observando una película opaca sobre el ET.

## 4.14. Caracterización electroquímica

### 4.14.1. Montaje de la celda Electroquímica

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato-galvanostato AUTO-LAB 30 a temperatura ambiente y como electrolito se utilizó una disolución 1.0 M KOH. Para evaluar la actividad catalítica de los electrocatalizadores se montó una celda convencional de tres electrodos: referencia (ER) Ag/AgCl en una disolución 3.0 M de cloruro de potasio (KCl), todos los potenciales en este trabajo son referidos a este electrodo de referencia, trabajo (ET) una barra de carbón vítreo modificado con la tinta del catalizador y contra-electrodo (CE) una barra de grafito.

### 4.14.2. Procedimiento electroquímico

El estudio de la respuesta electroquímica de los catalizadores se realizó en una celda electroquímica, usando como electrolito soporte una disolución 1.0 M de KOH y para la reacción de oxidación de metanol 1.0 M KOH + 2.0 M CH<sub>3</sub>H.

El procedimiento electroquímico consta básicamente de 5 pasos:

- Limpieza electroquímica
- Activación electroquímica
- CO-stripping
- Oxidación del metanol
- Transitorios potenciostáticos de corriente

Este mismo procedimiento se le aplicó a las 9 muestras estudiadas en esta tesis (Pd/C Sigma Aldrich, Pd/C Vulcan XC72R, Pd/DP, Pd/TiO<sub>2</sub>, AuPd/C Vulcan XC72R, AuPd/NFC, AuPd/NFCO, AuPd/NTC y AuPd/NTCO) haciendo por lo menos 3 ET de cada muestra para asegurar una reproducibilidad.

### 4.14.3. Limpieza electroquímica

La limpieza fue a través de una voltamperometría cíclica (VC) haciendo 20 ciclos en una ventana de potencial de -1.1 a 0.4 V en 1.0 M KOH, a una velocidad de barrido de 500 mVs<sup>-1</sup>, para remover impurezas de la síntesis (agente reductor, estabilizadores) que pudiera traer el electrocatalizador y evaluar la presencia del Pd en el ET.

### 4.14.4. Activación electroquímica

Se hicieron 3 ciclos a una ventana de potencial de -1.1 a 0.4 V y una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>, con el objetivo de activar la superficie del electrocatalizador.

#### 4.14.5. CO-stripping

El área electroactiva del electrocatalizador se determinó por la reacción de adsorción/desorción de CO con VC, empleando como electrolito la misma disolución de la limpieza y la activación. Primero, se impuso un potencial de -0.71 V y fue mantenido durante 35 min. En los primeros 15 minutos, se burbujeó CO en la disolución KOH para que fuera adsorbido por el electrocatalizador, después se retiró el burbujeo de CO y se burbujeó N<sub>2</sub>, concluido este tiempo se hicieron 3 ciclos en un intervalo de potencial de -1.1 a 0.4 V con una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup> y a partir de esta VC se calculó el área electroactiva del catalizador. El pico de oxidación del CO indica que cantidad de sitios activos se tiene en el ET, es de suma importancia calcular esta área, para normalizar las corrientes y comparar los catalizadores con la densidad de corriente anódica.

#### 4.14.6. Oxidación de Metanol

La MOR se evaluó con la VC, en 1.0 M KOH + 2.0 M CH<sub>3</sub>OH, haciendo 3 ciclos a una velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup> y un intervalo de potencial de -0.6 a 0.4 V.

#### 4.14.7. Transitorios potencioestáticos de corriente

Finalmente, se realiza una cronoamperometría (CA) a un potencial de -0.12 V durante 1200 segundos fue realizada para ver como varia la corriente en función del tiempo, después se determinó la densidad de corriente anódica en estado estacionario de cada muestra sintetizada, esto se hace dividiendo la corriente de cada ET por su respectiva A<sub>EA</sub> y evaluar que catalizador presenta la mayor actividad catalítica para la MOR.



# Capítulo 5

## Análisis y Discusión de Resultados

### 5.1. Técnicas de caracterización

#### 5.1.1. Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de los catalizadores se estudió por XRD. La Figura 5.1 muestra los difractogramas obtenidos.

La línea A muestra el espectro de la muestra del Pd comercial, dónde se aprecian picos bien definidos de las NPs de Pd en  $2\theta = 40.09^\circ$ ,  $43.63^\circ$ ,  $68.08^\circ$ ,  $82.05^\circ$  y  $86.56^\circ$  correspondiente a los planos (111), (200), (220), (113) y (222) asociados a la fase cristalina cúbica centrada en las caras (FCC). Por otra parte, se muestra en la línea B el espectro de las NPs de Pd obtenidas por el método de impregnación-reducción con borohidruro de sodio, se pueden observar tres picos principales que corresponden al Pd en  $2\theta = 39.69^\circ$ ,  $46.16^\circ$  y  $67.34^\circ$ , que corresponden a los planos cristalinos (111), (200) y (220).

En la línea D se puede ver el espectro del catalizador de Pd/TiO<sub>2</sub> en este caso se presentan picos de difracción de Pd en  $2\theta = 39.87^\circ$ ,  $46.36^\circ$ ,  $67.67^\circ$ ,  $81.53^\circ$  y  $86.00^\circ$ , asociados a los planos cristalinos del Pd, (111), (200), (220), (113) y (222). Los demás picos que se presentan corresponden a la estructura cristalina del TiO<sub>2</sub> de la fase anatasa en  $2\theta = 25.3^\circ$ ,  $36.95^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $38.57^\circ$ ,  $48.04^\circ$ ,  $51.96^\circ$ ,  $53.89^\circ$ ,  $55.06^\circ$ ,  $62.11^\circ$ ,  $62.69^\circ$ ,  $68.77^\circ$ ,  $70.29^\circ$ ,  $74.07^\circ$ ,  $75.06^\circ$ ,  $76.04^\circ$ ,  $78.67^\circ$  y  $80.76^\circ$ , que corresponden a los planos cristalinos de TiO<sub>2</sub>, (110), (310), (400), (211), (020), (220), (510), (112), (312), (420), (611), (022), (710), (512), (130), (620) y (800), respectivamente. En la línea C se presenta el patrón de difracción para la muestra de Pd/DP, donde se pueden observar picos de difracción en  $2\theta = 39.82^\circ$ ,  $46.31^\circ$ ,  $67.58^\circ$ ,  $81.40^\circ$  y  $85.86^\circ$ , que corresponden a los planos cristalinos del Pd (111), (200), (220), (113) y (222), respectivamente. También, se presentan picos de difracción en  $2\theta = 43.91^\circ$ ,  $75.27^\circ$  y  $91.45^\circ$ , que corresponden a los planos cristalinos del diamante (111), (220) y (113). A partir de los XRD se calculó el tamaño del cristal de Pd, utilizando la ecuación de Debye-Scherrer y por EDX se estimó el contenido de Pd presente en cada muestra.

En la tabla 5.1, se presenta un resumen de estos resultados.

Se puede observar que el tamaño de cristal del Pd varía de acuerdo al material de soporte que se utilizó en la síntesis de los catalizadores. Siendo un factor importante en la síntesis de los catalizadores.

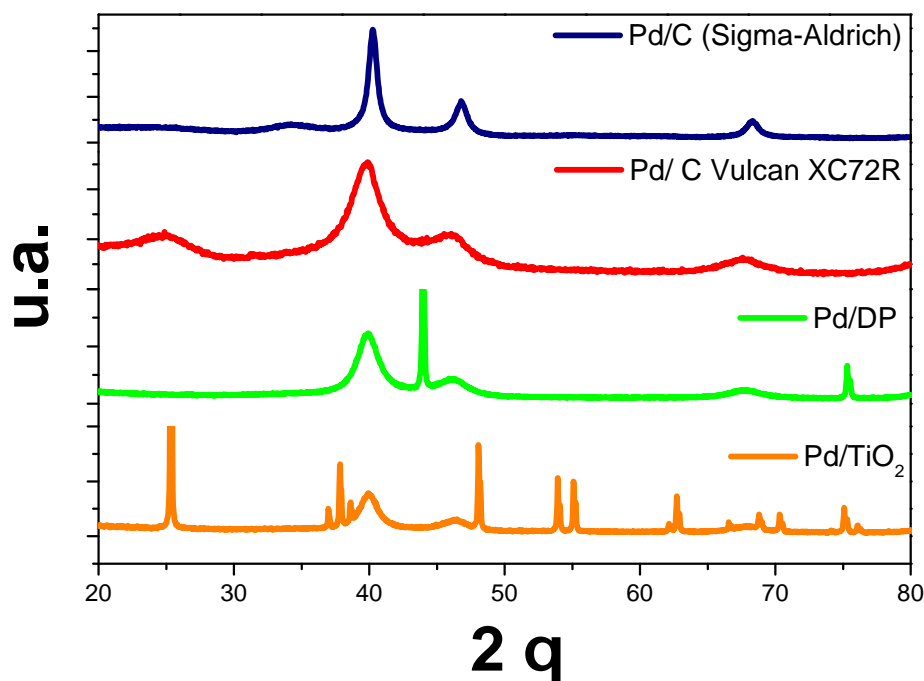


Figura 5.1: Comparación de los difractogramas obtenidos para los distintos catalizadores.

Cuadro 5.1: Contenido metálico determinado del análisis de EDX y tamaño de cristal de Pd calculado con la ecuación de Debye-Scherrer.

Catalizador	Contenido Metálico (wt %)	Tamaño de cristal (nm)
Pd/C Sigma-Aldrich	20.00	7.49
Pd/C Vulcan XC72R	22.12	1.70
Pd/TiO <sub>2</sub>	24.86	3.06
Pd/DP	24.36	2.91

## 5.2. Caracterización de las NPs de Pd con microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los diámetros y morfología de las NPs de Pd se determinaron por TEM. En la Figura 5.2, se muestran las imágenes donde se observa que la NPs de Pd soportadas en C, DP y TiO<sub>2</sub>, presentan una dispersión en el material de soporte. También, se observa que el tamaño de las NPs es similar en las tres muestras sintetizadas, con un tamaño de 2.0-3.0 nm aproximadamente, considerando las NPs monodispersas.



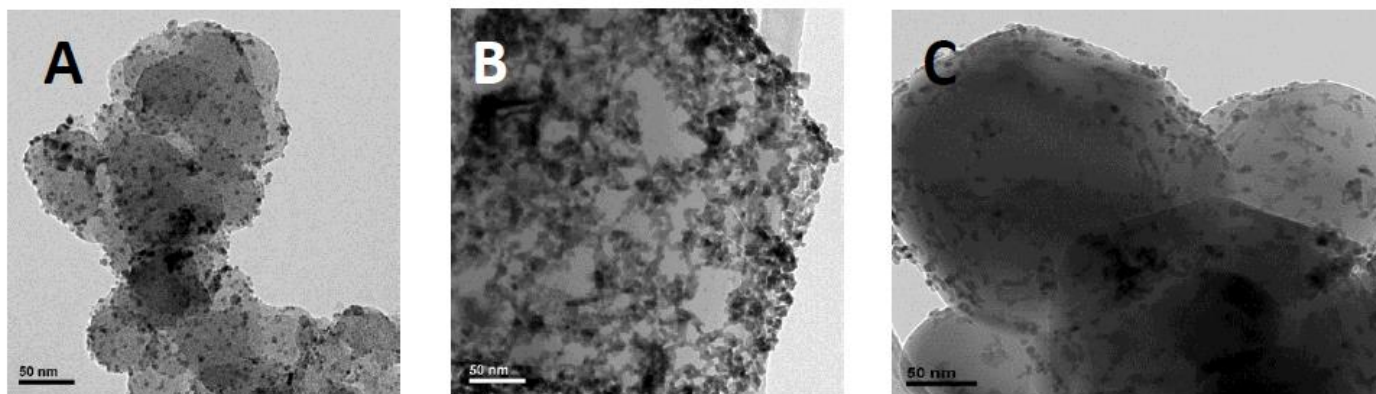


Figura 5.2: Imágenes TEM de NPs de Pd soportadas en los distintos materiales: A) Pd/C, B) Pd/DP y C) Pd/TiO<sub>2</sub>.

### 5.3. Caracterización electroquímica de los catalizadores de Pd y AuPd CE

#### 5.3.1. Respuesta Electroquímica de los catalizadores de Pd

En la Figura 5.3, se muestra un voltamperograma cíclico del catalizador de Pd/C, en una disolución de 1.0 M KOH, se llevaron a cabo 3 ciclos empezando en el OCP (flecha roja) en sentido anódico, hasta un potencial de 0.4 V, se puede observar la formación del óxido de paladio y cuando el barrido va hacia el sentido catódico, el primer pico que se observa le corresponde a la reducción del óxido de Pd, aproximadamente a -0.85 V, se ve un pequeño pico catódico, al cual se le atribuye el proceso de adsorción de hidrógeno, seguido de una densidad de corriente catódica mayor, la cual es absorción de hidrógeno. En la parte anódica, un pico se observa alrededor de -0.8 V, corresponde a la desorción de hidrógeno adsorbido y absorbido.

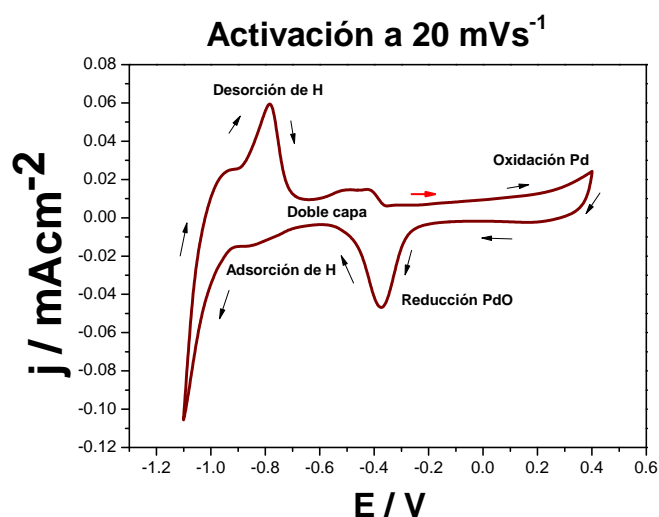


Figura 5.3: Voltamperograma cíclico obtenido en el sistema Pd/C en 1.0 M KOH a 20 mVs<sup>-1</sup>.

Nota: Todos los voltamperogramas que se graficaron, se presentan en densidad de corriente, porque ya han sido normalizados con su respectiva AEA de cada electrodo, la forma en que se hizo el cálculo del AEA, se presenta más adelante.

En la figura 5.4, se muestra una comparación de la activación de los cuatro catalizadores de Pd estudiados, el voltamperograma se corrió en una ventana de potencial de -1.1 a 0.4 V y a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mVs}^{-1}$ . En todos los casos, se muestra la oxidación del Pd a partir de un potencial de -0.1 V hasta 0.4 V, el pico catódico relacionado con la reducción del óxido de Pd se presenta alrededor de -0.5 a -0.2 V. Las muestras de Pd/DP y Pd/TiO<sub>2</sub> este pico se recorre ligeramente hacia E más positivos que el Pd soportado sobre el carbón. Alrededor de -0.85 V se presenta un pico catódico que se relaciona a la adsorción/absorción de hidrógeno, en este caso también se ve una diferencia considerable en el tamaño del pico. En las muestras Pd/DP y Pd/TiO<sub>2</sub>, el pico de desorción de hidrógeno se presenta a potenciales más positivos, lo cual puede influir en la actividad de los catalizadores.

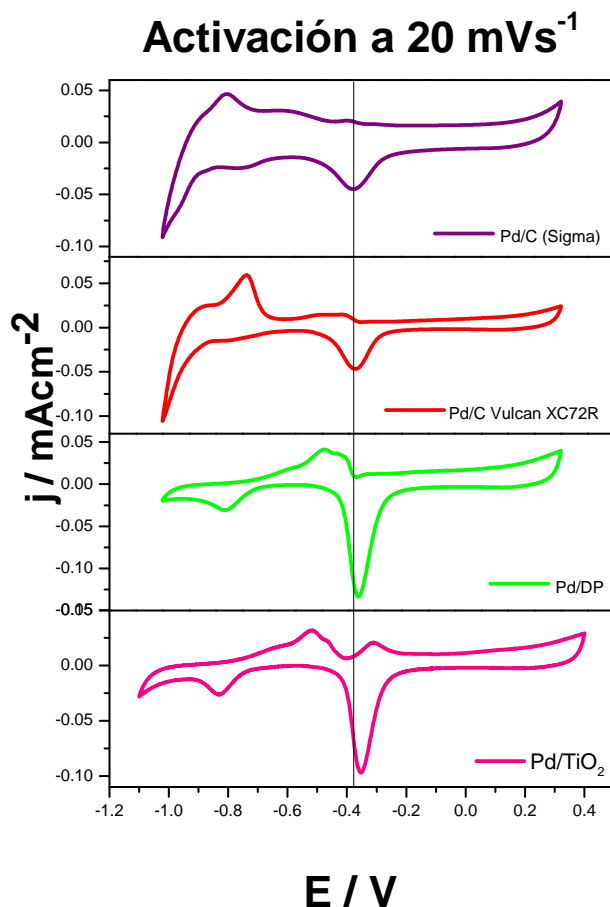


Figura 5.4: VC para las NPs de: Pd/C Sigma-Aldrich, Pd/C Vulcan XC72R, Pd/DP y Pd/TiO<sub>2</sub>, en una disolución de 1.0 M KOH a  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

### 5.3.2. Respuesta Electroquímica de los catalizadores de Au-Pd CE

En la figura 5.5 se muestra un voltamperograma cíclico del catalizador de AuPd/C, en una disolución de 1.0 M KOH, se puede observar una corriente anódica que se le atribuye a la formación del óxido de paladio a partir de 0.0V hasta 0.4 V y cuando el barrido va hacia el sentido catódico, el primer pico que se observa le corresponde a la reducción del óxido de Pd, aproximadamente a -0.75 V se ve un pequeño pico catódico, asociado al proceso de adsorción/absorción de hidrógeno y el pico anódico que se observa alrededor de -0.8 V, corresponde a la desorción de hidrógeno. En base a esta caracterización electroquímica, se determinó que la superficie es Pd, toda la respuesta electroquímica concuerda con las respuestas de Pd que se han reportado en la literatura [54] [58].

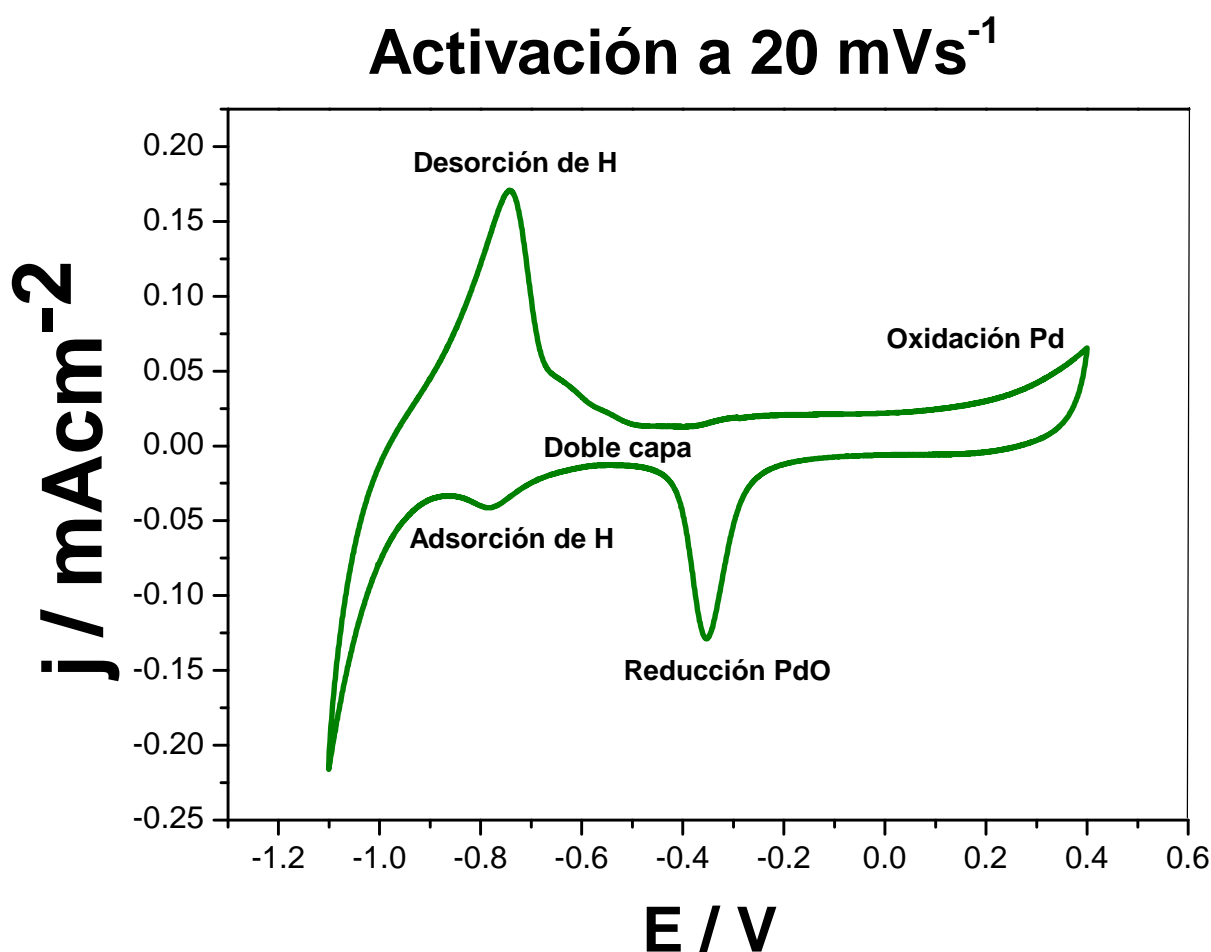


Figura 5.5: Voltamperograma cíclico obtenido en el sistema AuPd/C en 1.0 M KOH a 20 mVs<sup>-1</sup>.

En la Figura 5.6, se muestra la respuesta electroquímica de los catalizadores de Au-Pd CE, los picos bien definidos que corresponden a una superficie de Pd, ya descritos anteriormente. La principal diferencia en la respuesta electroquímica es la posición donde se presenta el pico anódico correspondiente a la desorción de hidrógeno.

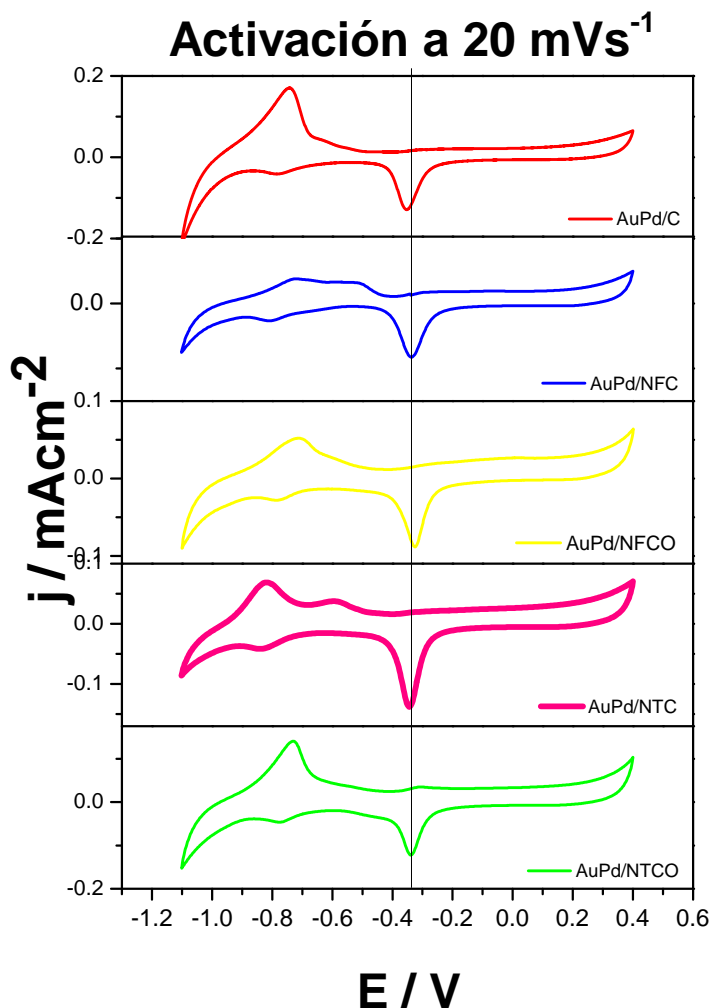


Figura 5.6: Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistemas AuPd/X en 1.0 M KOH donde X representa los diferentes soportes indicados en la figura. a 20 mVs<sup>-1</sup>.

#### 5.4. Adsorción-desorción de monóxido de carbono (CO-stripping) en los catalizadores de Pd y Au-Pd CE

La adsorción del CO ocurre a un potencial de -0.71 V, el catalizador es cubierto por una monocapa de CO bloqueando los sitios activos del material, debido a esto en el primer ciclo se obtiene un pico relacionado a la oxidación de CO. El pico sirve para calcular el área electroactiva de cada electrodo y así poder normalizar las corrientes y obtener las  $j_a$ , para una comparación directa entre los catalizadores para la ROM.

En la figura 5.7, se muestran los voltamperogramas de los catalizadores de Pd, los dos primeros ciclos del CO-stripping, donde se puede observar que al iniciar el barrido la señal asociada a la adsorción y desorción de hidrógeno se ve inhibida (línea sólida), esto se debe a que los sitios activos se encuentran ocupados por moléculas adsorbidas de CO, conforme el potencial se va haciendo más positivo empieza aparecer un pico anódico, que es asociado a la oxidación

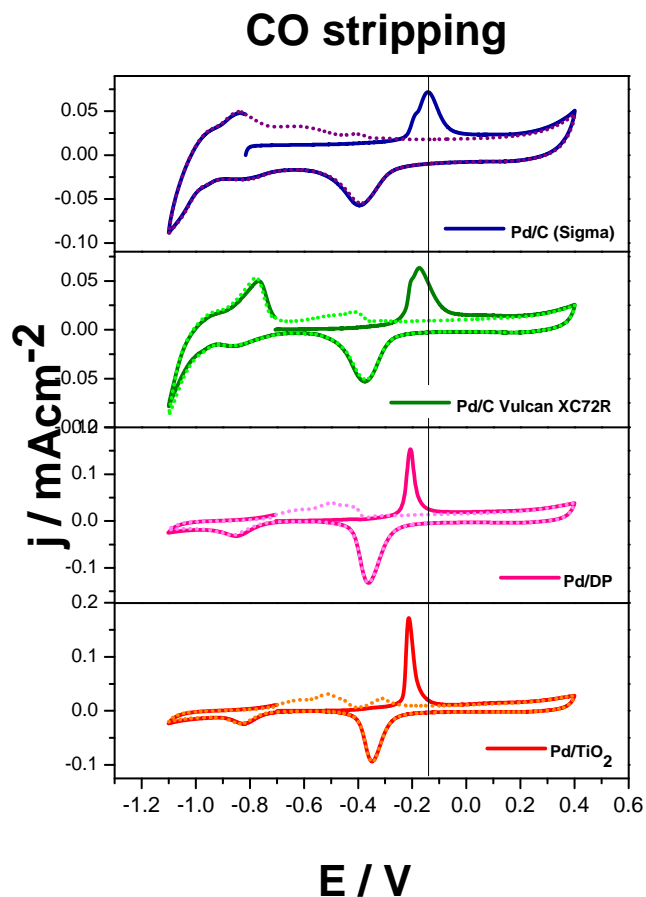


Figura 5.7: VC de la oxidación de CO para las NPs de Pd/C Sigma-Aldrich, Pd/C Vulcan XC72R, Pd/DP y Pd/TiO<sub>2</sub>, en una disolución 1.0 M KOH.

del CO. En el segundo ciclo (línea punteada) se ven los picos asociados a los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno, el pico de oxidación de CO no se observa, lo que indica que todo el CO adsorbido se óxido en el primer ciclo.

En las muestras de Pd/C Sigma-Aldrich, Pd/C, Pd/DP y Pd/TiO<sub>2</sub> presentaron el pico de oxidación de CO en -0.15, -0.18, -0.22 y -0.2 V, respectivamente. Lo cual sugiere que los catalizadores sintetizados son más tolerantes a ser envenenados por CO que el catalizador comercial, porque requieren de una menor inversión de energía para oxidar por completo al CO.

En la figura 5.8, se muestran el CO-stripping de los catalizadores de AuPd CE, de nueva cuenta se observa en el primer ciclo (línea sólida) el pico característico de la oxidación de CO, en el segundo ciclo (línea punteada) ya se observan los picos característicos de la superficie de Pd. En todos los casos, un pico de oxidación de CO se encuentra bien definido, lo que da información de la reactividad y la tolerancia de los electrocatalizadores en presencia de CO.

El pico de oxidación de CO se presenta en -0.25 V en todas las muestras excepto en el catalizador de AuPd/NTC, el cual es ligeramente recorrido hacia un potencial más negativo, -0.26 V; lo que indica que no hay un cambio significativo hacia la tolerancia de los catalizadores

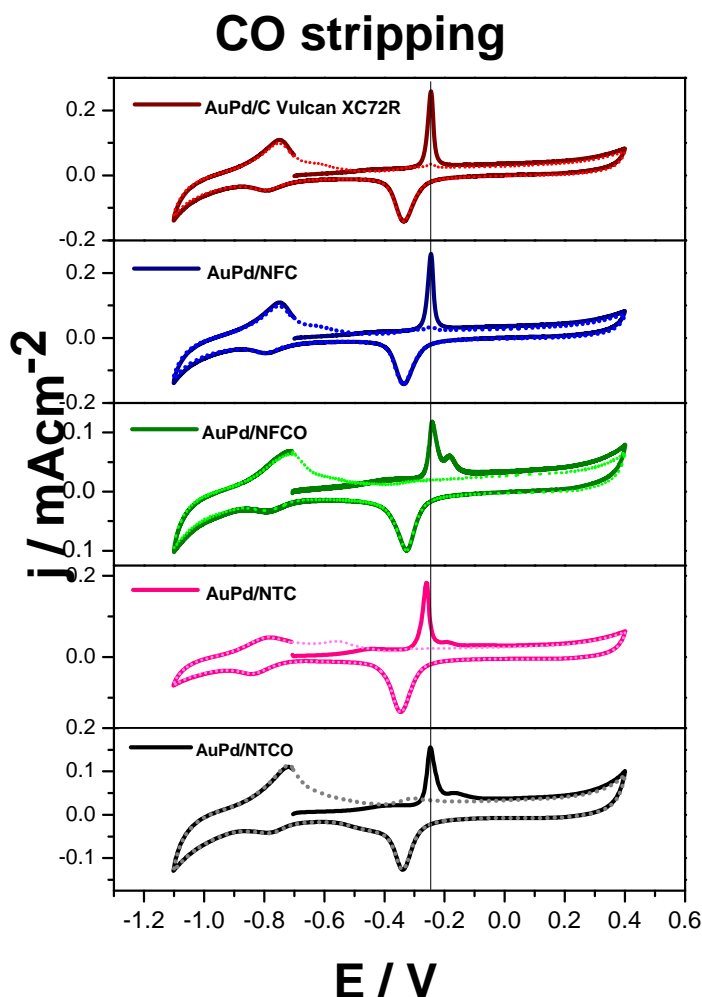


Figura 5.8: VC de la oxidación de CO para las NPs de AuPd/C, AuPd/NFC, AuPd/NFCO, AuPd/NTC y AuPd/NTCO, en una disolución 1.0 M KOH.

de ser envenenados por CO adsorbido en la superficie del catalizador.

#### 5.4.1. Cálculo del Área Electroactiva ( $A_{EA}$ ) de los electrodos de trabajo

Para calcular el  $A_{EA}$  de los ET se utilizó el pico de oxidación de CO, obtenido del CO-stripping. Este pico se integra usando el Software Origin Pro 8.5.1 para calcular una carga, la cual es dividida entre una densidad de carga reportada en la literatura para la desorción de una capa de monocapa de CO en Pd que es de  $320 \mu\text{C cm}^{-2}$  y en el caso de los catalizadores Au-Pd CE 20 % Au 80 % Pd se ocupó una densidad de carga de  $305 \mu\text{C cm}^{-2}$  [36], para obtener el  $A_{EA}$  en  $\text{cm}^2$ . El  $A_{EA}$  se calcula para cada ET, con la finalidad de normalizar todas las corrientes y obtener densidades de corriente y así poder comparar directamente la actividad catalítica de los catalizadores.

## 5.5. Evaluación electroquímica de los catalizadores de Pd y Au-Pd CE en la MOR

La actividad catalítica de Pd para la MOR se estudió por voltamperometría cíclica y cronoamperometría, se realizaron 3 ciclos en 1.0 M KOH + 2.0 M CH<sub>3</sub>OH, en una ventana de potencial de -0.6 a 0.4 V, a una velocidad de barrido de 20 mV s<sup>-1</sup>, el transitorio se hizo a un potencial de -0.12 V durante 1200 segundos.

En la figura 5.9, muestra la MOR en los catalizadores de Pd, la cual inicia alrededor de -0.55 V, hay una clara dependencia con el material usado como soporte; por ejemplo, en el caso del Pd/C Sigma se observa que el pico de oxidación es ancho casi abarca toda la ventana de potencial y la densidad de corriente empieza a decaer a partir de 0.04 V, mientras que el Pd/C muestra que la corriente empieza a decaer a un potencial de -0.09V. A potenciales más positivos que 0.1 V la densidad de corriente casi decae completamente, esto debido a la formación de óxido de Pd, que al formarse inhibe la MOR.

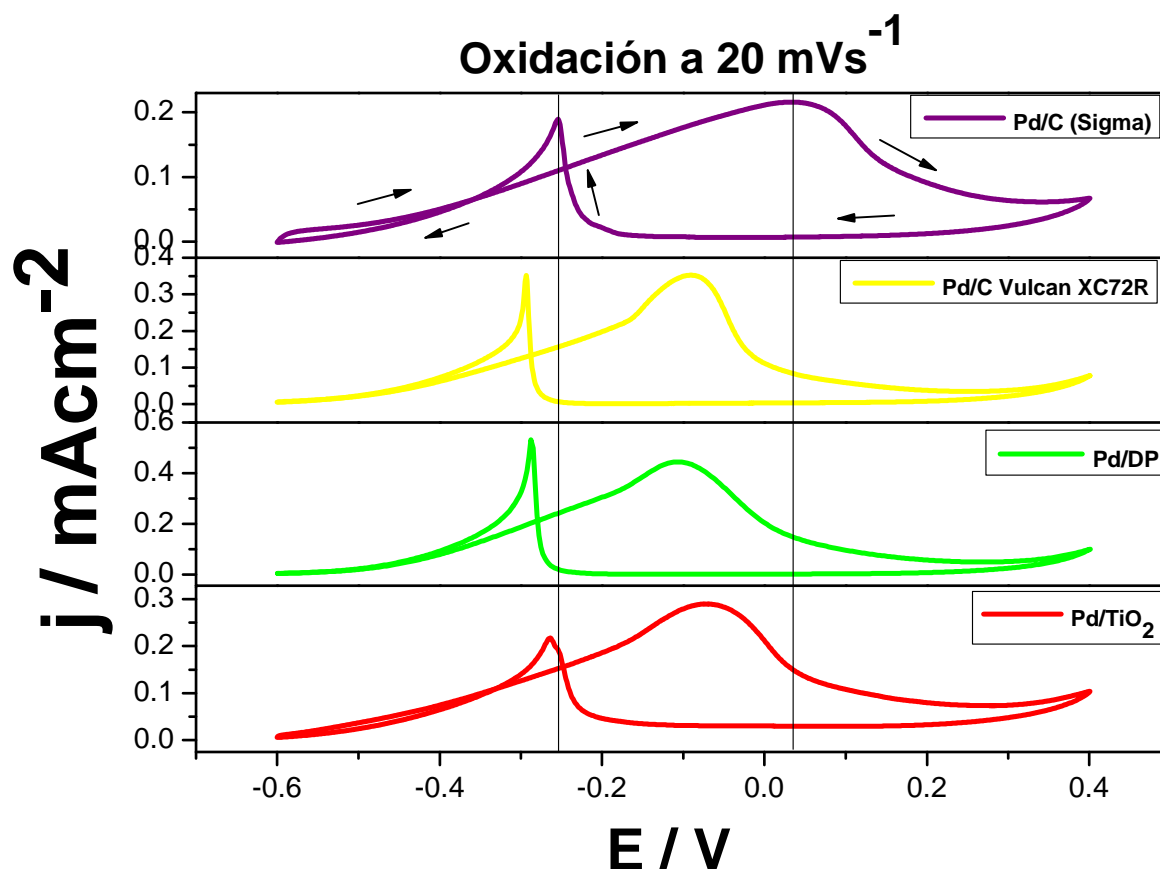


Figura 5.9: Voltamperograma cíclico de la MOR para los catalizadores de Pd en 1.0 M KOH+ 2.0 M CH<sub>3</sub>OH.

La oxidación es completamente inhibida alrededor de 0.3 V, donde la superficie es cubierta por el óxido de Pd. En el barrido de regreso en dirección catódica, la superficie de Pd se regenera hasta que comienza a oxidar metanol de nuevo, que es el pico catódico que se

observa de -0.4 a -0.2 V. El incremento de la densidad de corriente es asociado a la desorción de las especies que contienen oxígeno y a la regeneración de la superficie de Pd, a través de la reducción del óxido de Pd. La reducción del óxido de Pd activa la oxidación de metanol, como ya se ha reportado para superficies macroscópicas de Pd policristalino [?] [54]. Los picos catódicos que se observan en el barrido de ida y de regreso son diferentes, lo cual sugiere la formación de productos intermedios los cuales envenenan la superficie del electrodo.

La figura 5.10 presenta los voltamperogramas cíclicos de la MOR para los catalizadores de Au-Pd CE. La MOR comienza alrededor de -0.4 V hasta 0.0 V, los picos anódicos son un poco más agudos que los que mostraron los catalizadores de Pd. También, se puede apreciar que las densidades de corriente máximas son mayores que las que presentan los catalizadores de Pd.

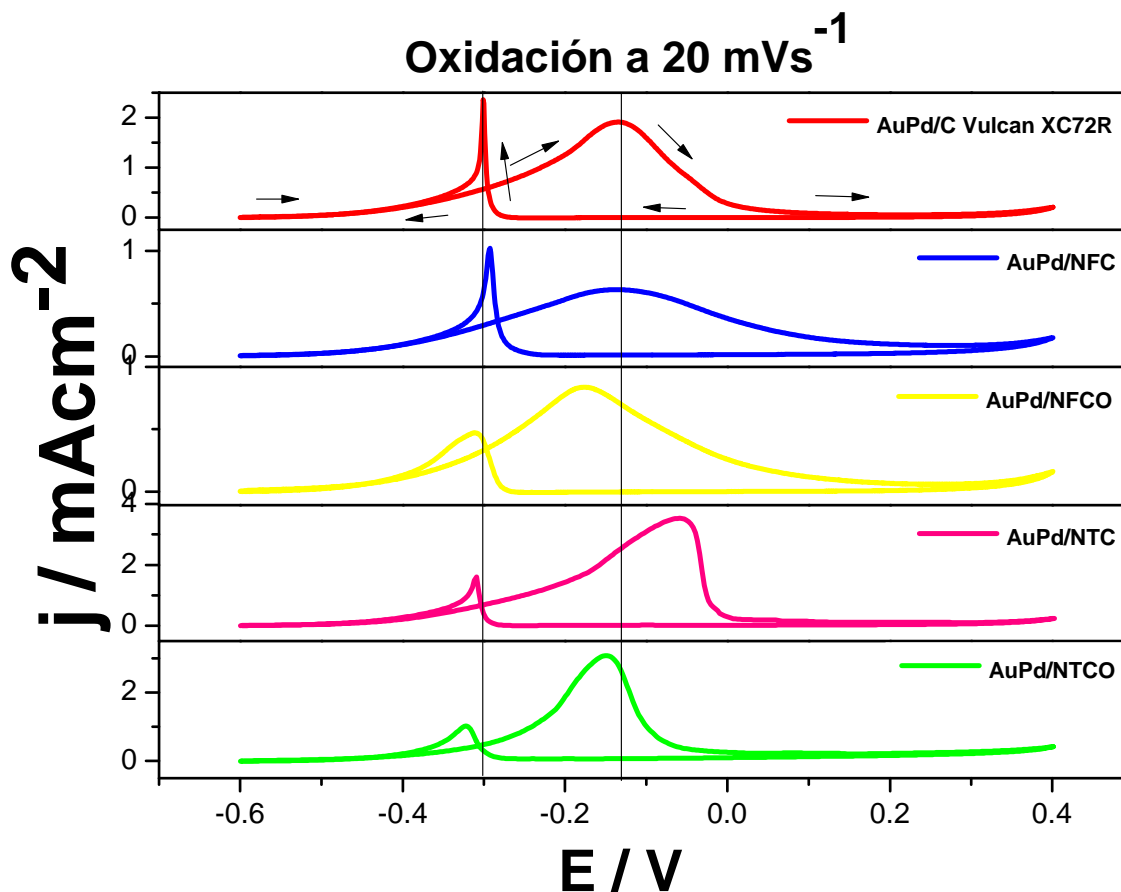


Figura 5.10: Voltamperogramas cíclicos de la MOR para los catalizadores de AuPd CE en 1.0 M KOH + 2.0 M CH<sub>3</sub>OH.

## 5.6. Determinación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario.

La densidad de corriente anódica de los catalizadores fue determinada mediante la técnica de cronoamperometría, se aplicó un potencial constante de -0.12 V durante 1200 segundos. El



## 5.6 Determinación de la densidad de corriente anódica en estado estacionario.49

resultado fue obtenido para al menos tres ET de los catalizadores de Pd y de por lo menos cinco ET de los catalizadores de Au-Pd CE. De los transitorios potenciostáticos de corriente, se tomó el valor de la densidad de corriente a 1000 s. La tabla 5.11 muestra el resumen de las densidades de corriente anódica y el AEA de los ET de los catalizadores de Pd.

Figura 5.11:  $A_{EA}$  y densidades de corriente anódica para los catalizadores de Pd.

	Pd/C (sigma)		Pd/C		Pd/PD		Pd/TiO <sub>2</sub>	
ET	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )
1	59.10	0.09	21.51	0.10	4.46	0.41	5.83	0.17
2	53.42	0.08	26.79	0.14	6.99	0.26	8.69	0.28
3	--	--	20.19	0.16	0.43	0.18	2.17	0.11

La tabla 5.12 muestra el resumen de las densidades de corriente anódica y el  $A_{EA}$  de los ET de los catalizadores de Au-Pd CE.

Figura 5.12:  $A_{EA}$  y densidades de corriente anódica para los catalizadores de Au-Pd CE.

	AuPd/NTC		AuPd/NTC-O		AuPd/NFC		AuPd/NFC-O		AuPd/C	
ET	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )	área (cm <sup>2</sup> )	$j_a$ (mAcm <sup>-2</sup> )
1	0.58	0.11	1.36	0.19	0.30	0.12	0.11	0.12	7.10	0.70
2	0.85	0.13	0.34	0.11	0.35	0.19	0.12	0.16	3.04	0.38
3	1.14	0.23	0.78	0.08	4.15	0.36	6.28	0.30	2.87	0.31
4	1.36	0.12	0.82	0.12	4.26	0.31	1.07	0.18	--	--
5	1.01	0.14	0.36	0.31	3.36	0.46	1.86	0.14	--	--

De los ET que se estudiaron para cada muestra, se hizo un promedio de las densidades de corriente anódicas obtenidas, para obtener un electrodo representativo de cada catalizador y poder hacer una comparación de la actividad catalítica.

La figura 5.13 muestra los transitorios donde se comprará la respuesta electroquímica de los catalizadores de Pd a un potencial de -0.12 V durante 1200 segundos para la MOR.

El Pd/DP presenta la más alta actividad catalítica seguido del Pd/TiO<sub>2</sub>, Pd/C y Pd/C Sigma Aldrich, las densidades de corriente anódicas en estado estacionario son de 0.26, 0.17, 0.14 y 0.09 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Cabe resaltar que los catalizadores sintetizados presentaron una mejor actividad catalítica que el catalizador comercial, Pd Sigma Aldrich.

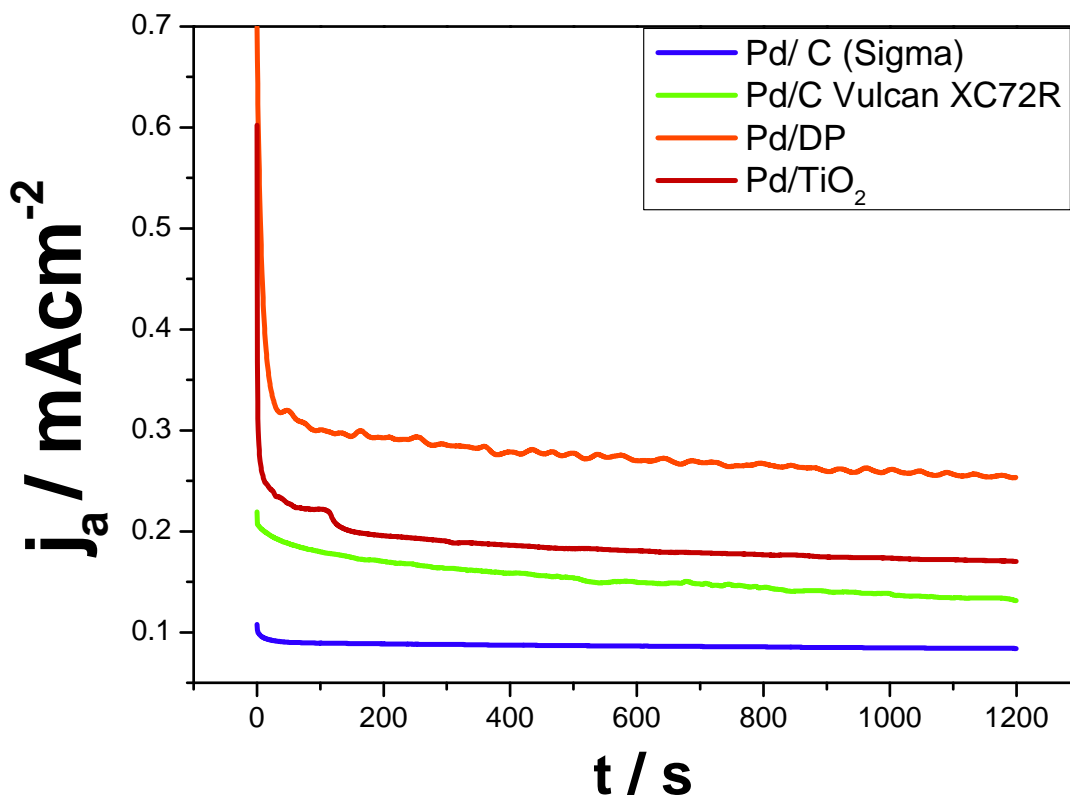


Figura 5.13: Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente de los catalizadores de Pd en una disolución 1.0 M de KOH + 2.0 M de CH<sub>3</sub>OH a -0.12 V.

La Figura 5.14 muestra los transitorios donde se comprará la densidad de corriente anódica de los catalizadores de Au-Pd CE a un potencial de -0.12 V durante 1200 segundos para la ROM.

El catalizador que presenta una mayor densidad de corriente anódica fue AuPd/C seguido en orden descendente: AuPd/NFC > AuPd/NFCO > AuPd/NTC > AuPd/NTCO. Las densidades de corriente que presentaron a los 1000 s fueron de 0.38, 0.31, 0.18, 0.14 y 0.12 mAcm<sup>-2</sup>, respectivamente. La caída en la densidad de corriente en el catalizador de AuPd/C no es tan drástica en comparación con los otros catalizadores.

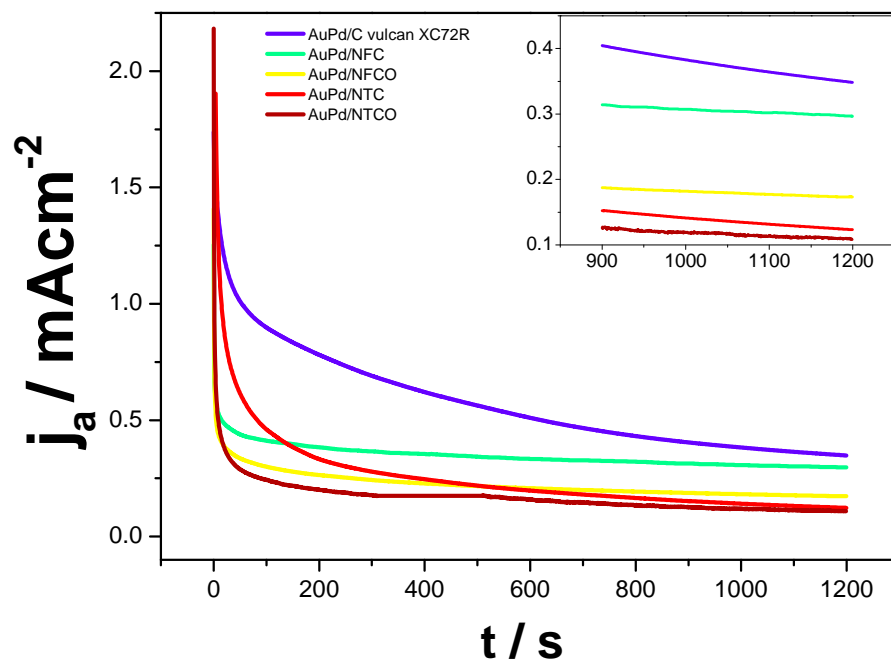


Figura 5.14: Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente de los catalizadores de Au-Pd CE en una disolución 1.0 M de KOH + 2.0 M de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a -0.12 V.



# Capítulo 6

## Conclusiones

### 6.1. Conclusiones

- Las NPs de Pd sintetizadas por el método de impregnación-reducción con borohidruro de sodio presentaron dispersión en los tres soportes. El tamaño y estructura cristalina de las nanoestructuras depende fuertemente de la naturaleza del soporte, como se mostró en el análisis de XRD y TEM.
- El soporte tiene una importante influencia en la actividad catalítica para la MOR. El Pd/DP y Pd/TiO<sub>2</sub> mostraron la más alta actividad catalítica y densidad de corriente anódica en estado estacionario de 0.26 y 0.17 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente; que es por lo menos dos veces más que las observadas en el catalizador comercial (Pd/C Sigma-Aldrich). También, estas muestras son más tolerantes a ser envenenadas por productos intermediarios de la reacción (CO<sub>ads</sub>), los picos de oxidación de CO de Pd/TiO<sub>2</sub> y Pd/DP aparecen a potenciales más negativos.
- Para los catalizadores de AuPd CE, las muestras que mostraron una mayor actividad catalítica fueron la de AuPd/C Vulcan XC72R y AuPd/NFC que presentaron una densidad de corriente anódica de, 0.38 y 0.31 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Para estos catalizadores el uso de otros materiales como soporte, no tuvo consecuencias positivas para el mejoramiento de la actividad catalítica. Los picos de oxidación de CO se presentaron prácticamente en el mismo potencial.
- Los catalizadores Au-Pd CE mostraron una mejor actividad catalítica que los catalizadores de Pd en la ROM en medio alcalino. Además de que los picos de oxidación de CO se presentan a potenciales más negativos que los catalizadores de Pd, lo que implica que requieren de menos energía para la desorción del CO<sub>ads</sub>, esto sugiere que son más tolerantes a ser envenenados por intermediarios de la ROM.

## 6.2. Actividades de Difusión del Proyecto

- Presentación de poster “Electrooxidación de metanol con nanopartículas de paladio utilizando diferentes materiales como soporte”. En el XXXI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ) 2016 y 9th *Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society (ECS)*. Monterrey, México, Junio 2016.
- Presentación de poster “*The support effect on palladium nanoparticles in methanol oxidation*”. 3<sup>rd</sup> *International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry CCESC*. Madrid, España, Septiembre 2016.

# Bibliografía

- [1] AHMED, M. AND I. DINCER (2011). <sup>A</sup> REVIEW ON METHANOL CROSSOVER IN DIRECT METHANOL FUEL CELLS: CHALLENGES AND ACHIEVEMENTS. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH 35(14): 1213-1228.
- [2] AMIN, R. S., ET AL. (2014). <sup>EL</sup>ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF NANOSTRUCTURED NI AND Pd-NI ON VULCAN XC-72R CARBON BLACK FOR METHANOL OXIDATION IN ALKALINE MEDIUM. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 39(5): 2026-2041.
- [3] AMIN, R. S., ET AL. (2014). "METAL OXIDE PROMOTERS FOR METHANOL ELECTRO-OXIDATION. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 39(18): 9782-9790.
- [4] ANTOLINI, E. AND E. R. GONZALEZ (2010). <sup>AL</sup>ALKALINE DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS." JOURNAL OF POWER SOURCES 195(11): 3431-3450.
- [5] BAMBAGIONI, V., ET AL. (2009). "Pd AND Pt-Ru ANODE ELECTROCATALYSTS SUPPORTED ON MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AND THEIR USE IN PASSIVE AND ACTIVE DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS WITH AN ANION-EXCHANGE MEMBRANE (ALCOHOL = METHANOL, ETHANOL, GLYCEROL)." JOURNAL OF POWER SOURCES 190(2): 241-251.
- [6] BONNEFONT, A., SIMONOV, A. N., PRONKIN, S. N., GERASIMOV, E. Y., PYRJAIEV, P. A., PARMON, V. N., SAVINOVA, E. R. (2013). HYDROGEN ELECTROOXIDATION ON PdAu SUPPORTED NANOPARTICLES: AN EXPERIMENTAL RDE AND KINETIC MODELING STUDY. CATALYSIS TODAY, 202, 70-78.
- [7] BIAN, L. Y., ET AL. (2010). <sup>EL</sup>ELECTRODEPOSITION OF Pt NANOPARTICLES ON UNDOPED NANODIAMOND POWDER FOR METHANOL OXIDATION ELECTROCATALYSTS." JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY 644(1): 85-88.
- [8] BIANCHINI, C. AND P. K. SHEN (2009). "PALLADIUM-BASED ELECTROCATALYSTS FOR ALCOHOL OXIDATION IN HALF CELLS AND IN DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS. CHEMICAL REVIEWS 109(9): 4183-4206.
- [9] BOCK, C., ET AL. (2012). CATALYSIS FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS. CATALYSIS FOR ALTERNATIVE ENERGY GENERATION. 9781461403449: 369-412.
- [10] CELORRIO, V., DE OCA, M. M., PLANA, D., MOLINER, R., FERMIN, D. J., LAZARO, M. J. (2012). ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF Pd AND Au-Pd CORE-SHELL NANOPARTICLES ON SURFACE TAILORED CARBON BLACK AS CATALYST SUPPORT. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 37(8), 7152-7160.

- [11] CELORRIO, V., ET AL. (2013). "METHANOL OXIDATION AT DIAMOND-SUPPORTED PT NANOPARTICLES: EFFECT OF THE DIAMOND SURFACE TERMINATION." JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 117(42): 21735-21742.
- [12] CHEN, H., ET AL. (2016). "PALLADIUM MODIFIED GOLD NANOPARTICLES AS ELECTROCATALYSTS FOR ETHANOL ELECTROOXIDATION." JOURNAL OF POWER SOURCES 321: 264-269.
- [13] ESTUDILLO-WONG, L. A., ET AL. (2013). "TiO<sub>2</sub>/C COMPOSITE AS A SUPPORT FOR Pd-NANOPARTICLES TOWARD THE ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF METHANOL IN ALKALINE MEDIA..<sup>EL</sup>ELECTROCHIMICA ACTA 112: 164-170.
- [14] FARADAY, M. (1957). "EXPERIMENTAL RELATIONS OF GOLD (AND OTHER METALS) TO LIGHT". PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY. LONDRES, 147, 145.
- [15] HEINZEL, A. AND V. M. BARRAGÁN (1999). REVIEW OF THE STATE-OF-THE-ART OF THE METHANOL CROSSOVER IN DIRECT METHANOL FUEL CELLS." JOURNAL OF POWER SOURCES 84(1): 70-74.
- [16] HERNANDEZ-FERNANDEZ, P., ET AL. (2015). "SUPPORTED Pt-BASED NANOPARTICULATE CATALYSTS FOR THE ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL: AN EXPERIMENTAL PROTOCOL FOR QUANTIFYING ITS ACTIVITY." INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 40(1): 284-291.
- [17] HU, F., ET AL. (2006). "Pd ELECTROCATALYST SUPPORTED ON CARBONIZED TiO<sub>2</sub> NANOTUBE FOR ETHANOL OXIDATION." JOURNAL OF POWER SOURCES 163(1 SPEC. ISS.): 415-419.
- [18] HU, J., ET AL. (2010). "NANODIAMOND PRETREATMENT FOR THE MODIFICATION OF DIAMOND ELECTRODES BY PLATINUM NANOPARTICLES..<sup>EL</sup>ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 12(5): 676-679.
- [19] JIN, C., ET AL. (2012). .<sup>EL</sup>ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF PdNi/C CATALYSTS FOR ALLYL ALCOHOL OXIDATION IN ALKALINE SOLUTION." MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS 135(2-3): 433-437.
- [20] JURZINSKY, T., ET AL. (2015). .<sup>ON</sup> THE INFLUENCE OF Ag ON Pd-BASED ELECTROCATALYST FOR METHANOL OXIDATION IN ALKALINE MEDIA: A COMPARATIVE DIFFERENTIAL ELECTROCHEMICAL MASS SPECTROMETRY STUDY..<sup>EL</sup>ELECTROCHIMICA ACTA.
- [21] KAMARUDIN, M. Z. F., ET AL. (2013). REVIEW: DIRECT ETHANOL FUEL CELLS." INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 38(22): 9438-9453.
- [22] LA-TORRE-RIVEROS, L., ET AL. (2012). "DIAMOND NANOPARTICLES AS A SUPPORT FOR Pt AND PtRu CATALYSTS FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS..<sup>A</sup>CS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES 4(2): 1134-1147.



- [23] LEE, Y. W., ET AL. (2009). .<sup>El</sup>ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Pd NANOSTRUCTURES IN ALKALINE SOLUTION..<sup>El</sup>ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 11(10): 1968-1971. Li, Y. F., et al. (2014). .<sup>A</sup> simple and controlled electrochemical deposition route to urchin-like Pd nanoparticles with enhanced electrocatalytic properties." Journal of Electroanalytical Chemistry 738: 1-7.
- [24] LIANG, R., ET AL. (2013). "PALLADIUM NANOPARTICLES LOADED ON CARBON MODIFIED TiO<sub>2</sub> NANOBELTS FOR ENHANCED METHANOL ELECTROOXIDATION." NANO-MICRO LETTERS 5(3): 202-212.
- [25] LIU, H., ET AL. (2006). .<sup>A</sup> REVIEW OF ANODE CATALYSIS IN THE DIRECT METHANOL FUEL CELL." JOURNAL OF POWER SOURCES 155(2): 95-110.
- [26] LIU, J., ET AL. (2016). "FACILE PREPARATION OF THREE-DIMENSIONAL POROUS Pd-Au FILMS AND THEIR ELECTROCATALYTIC ACTIVITY FOR METHANOL OXIDATION." CATALYSIS COMMUNICATIONS 73: 22-26.
- [27] LIU, M., ET AL. (2015). "Pd NANOPARTICLES SUPPORTED ON THREE-DIMENSIONAL GRAPHENE AEROGELS AS HIGHLY EFFICIENT CATALYSTS FOR METHANOL ELECTROOXIDATION.." <sup>El</sup>ELECTROCHIMICA ACTA 178: 838-846.
- [28] LIU, Z., ET AL. (2009). "PHYSICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATIONS OF NANOSTRUCTURED Pd/C AND PdNi/C CATALYSTS FOR METHANOL OXIDATION.." <sup>El</sup>ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 11(4): 925-928.
- [29] LV, Q., ET AL. (2016). "TiO<sub>2</sub> INSERTED CARBON MATERIALS WITH FINE-TUNED PORE STRUCTURE AS EFFECTIVE MODEL SUPPORTS FOR ELECTROCATALYSTS OF FUEL CELLS." CARBON 98: 126-137.
- [30] LV, Q., ET AL. (2016). "TiO<sub>2</sub> INSERTED CARBON MATERIALS WITH FINE-TUNED PORE STRUCTURE AS EFFECTIVE MODEL SUPPORTS FOR ELECTROCATALYSTS OF FUEL CELLS." CARBON 98: 126-137.
- [31] MA, L., ET AL. (2012). COMPARISON OF ETHANOL ELECTRO-OXIDATION ON Pt/C AND Pd/C CATALYSTS IN ALKALINE MEDIA. INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 37(15): 11185-11194.
- [32] MAHESWARI, S., ET AL. (2013). "Pd-TiO<sub>2</sub>/C AS A METHANOL TOLERANT CATALYST FOR OXYGEN REDUCTION REACTION IN ALKALINE MEDIUM.." <sup>El</sup>ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS 26(1): 97-100.
- [33] MANZO-ROBLEDO, A., ET AL. (2015). .<sup>El</sup>ELECTRO-OXIDATION OF METHANOL IN ALKALINE CONDITIONS USING Pd-Ni NANOPARTICLES PREPARED FROM ORGANOMETALLIC PRECURSORS AND SUPPORTED ON CARBON VULCAN." JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH 17(12): 1-8.
- [34] MELVIN, A. A., ET AL. (2015). .<sup>El</sup>ELECTROCATALYST ON INSULATING SUPPORT? HOLLOW SILICA SPHERES LOADED WITH Pt NANOPARTICLES FOR METHANOL OXIDATION..<sup>A</sup>CS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES 7(12): 6590-6595.

- [35] MONTES DE OCA, M. G., KUMARAKURU, H., CHERNS, D., FERMÍN, D. J. (2011). HYDROGEN ADSORPTION AT STRAINED Pd NANOSHELLS. *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 115(21), 10489-10496.
- [36] MONTES DE OCA, M. G., PLANA, D., CELORRIO, V., LAZARO, M. J., FERMIN, D. J. (2011). ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF STRAINED Pd NANOSHELLS AT Au NANOSTRUCTURES: CO AND HCOOH OXIDATION. *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 116(1), 692-699.
- [37] PLANA, D., ET AL. (2013). CHARGE TRANSPORT ACROSS HIGH SURFACE AREA METAL DIAMOND NANOSTRUCTURED COMPOSITES..*ACS APPLIED MATERIALS AND INTERFACES* 5(8): 2985-2990.
- [38] PESCADOR R. J. A., (2006). NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE Au Ag: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SU APLICACIÓN PARA EL TRANSPORTE TÉRMICO. IPN, MÉXICO.
- [39] QI, Z., ET AL. (2011). "NOVEL NANOCRYSTALLINE PdNi ALLOY CATALYST FOR METHANOL AND ETHANOL ELECTRO-OXIDATION IN ALKALINE MEDIA." *JOURNAL OF POWER SOURCES* 196(14): 5823-5828.
- [40] RUVINSKY, P. S., PRONKIN, S. N., ZAIKOVSKII, V. I., BERNHARDT, P., SAVINOVA, E. R. (2008). ON THE ENHANCED ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF Pd OVERLAYERS ON CARBON-SUPPORTED GOLD PARTICLES IN HYDROGEN ELECTROOXIDATION. *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 10(44), 6665-6676.
- [41] SCOTT, K., ET AL. (2008). "PERFORMANCE OF A DIRECT METHANOL ALKALINE MEMBRANE FUEL CELL." *JOURNAL OF POWER SOURCES* 175(1): 452-457.
- [42] SEBASTIÁN, D., ET AL. (2010). INFLUENCE OF CARBON NANOFIBER PROPERTIES AS ELECTROCATALYST SUPPORT ON THE ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE FOR PEM FUEL CELLS. *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* 35(18): 9934-9942.
- [43] SHARMA, S. AND B. G. POLLET (2012). "SUPPORT MATERIALS FOR PEMFC AND DMFC ELECTROCATALYSTS—A REVIEW." *JOURNAL OF POWER SOURCES* 208: 96-119.
- [44] SHUIHUA, T. A. N. G., GONGQUAN, S. U. N., JING, Q. I., SHIGUO, S. U. N., JUNSONG, G. U. O., QIN, X. I. N., HAARBERG, G. M. (2010). REVIEW OF NEW CARBON MATERIALS AS CATALYST SUPPORTS IN DIRECT ALCOHOL FUEL CELLS. *CHINESE JOURNAL OF CATALYSIS*, 31(1), 12-17.
- [45] SPATARU, T., ET AL. (2014). EFFECT OF THE CHEMICAL TERMINATION OF CONDUCTIVE DIAMOND SUBSTRATE ON THE RESISTANCE TO CARBON MONOXIDE-POISONING DURING METHANOL OXIDATION OF PLATINUM PARTICLES." *JOURNAL OF POWER SOURCES* 261: 86-92.
- [46] SPATARU, T., ET AL. (2015). ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF COMPOSITES ON CONDUCTIVE DIAMOND AND ITS APPLICATION TO METHANOL OXIDATION IN ACIDIC MEDIA..*ELECTROCATALYSIS* 7(2): 140-148.

- [47] SPENDELOW, J. S. AND A. WIECKOWSKI (2007). "ELECTROCATALYSIS OF OXYGEN REDUCTION AND SMALL ALCOHOL OXIDATION IN ALKALINE MEDIA." *PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS* 9(21): 2654-2675.
- [48] SUN, Z. P., ET AL. (2009). "HIGHLY DISPERSED Pd NANOPARTICLES ON COVALENT FUNCTIONAL MWNT SURFACES FOR METHANOL OXIDATION IN ALKALINE SOLUTION." *ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS* 11(3): 557-561.
- [49] TAKABATAKE, Y., ET AL. (2014). "CYCLE DURABILITY OF METAL OXIDE SUPPORTS FOR PEFC ELECTROCATALYSTS." *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* 39(10): 5074-5082.
- [50] TURKEVICH, J., HILLER, J., Y STEVENSON, P. C. (1951). "A STUDY OF THE NUCLEATION AND GROWTH PROCESSES IN THE SYNTHESIS OF COLLOIDAL GOLD. DISCUSS. FARADAY SOC., 11, 55-75.
- [51] TURKEVICH, J., R. S. MINER, ET AL. (1986). "FURTHER-STUDIES ON THE SYNTHESIS OF FINELY DIVIDED PLATINUM." *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY* 90(20): 4765-4767.
- [52] TURKEVICH, J., P. C. STEVENSON, ET AL. (1953). "THE FORMATION OF COLLOIDAL GOLD." *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY* 57(7): 670-673.
- [53] VERSHININ, N. N., ET AL. (2010). "DETONATION NANODIAMONDS AS CATALYST SUPPORTS." *FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES* 19(1-2): 63-68.
- [54] WANG, J., ET AL. (2015). "COMPARATIVE STUDY TO UNDERSTAND THE INTRINSIC PROPERTIES OF Pt AND Pd CATALYSTS FOR METHANOL AND ETHANOL OXIDATION IN ALKALINE MEDIA." *ELECTROCHIMICA ACTA* 185: 267-275.
- [55] WANG, M., ET AL. (2005). "HIGH ACTIVITY OF NOVEL Pd/TiO<sub>2</sub> NANOTUBE CATALYSTS FOR METHANOL ELECTRO-OXIDATION." *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY* 178(6): 1996-2000.
- [56] WASMUS, S. AND A. KÜVER (1999). "METHANOL OXIDATION AND DIRECT METHANOL FUEL CELLS: A SELECTIVE REVIEW." *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY* 461(1-2): 14-31.
- [57] XU, C., ET AL. (2007). "METHANOL AND ETHANOL ELECTROOXIDATION ON Pt AND Pd SUPPORTED ON CARBON MICROSPHERES IN ALKALINE MEDIA." *ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS* 9(5): 997-1001.
- [58] XU, C., ET AL. (2007). "Pt AND Pd SUPPORTED ON CARBON MICROSPHERES FOR ALCOHOL ELECTROOXIDATION IN ALKALINE MEDIA." *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE* 2(9): 674-680.
- [59] YANG, N., ET AL. (2016). "DIAMOND ELECTROCHEMISTRY AT THE NANOSCALE: A REVIEW." *CARBON* 99: 90-110.

- 
- [60] ZHANG, Z., ET AL. (2014). .<sup>A</sup>N OVERVIEW OF METAL OXIDE MATERIALS AS ELECTROCATALYSTS AND SUPPORTS FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS..<sup>E</sup>NERGY AND ENVIRONMENTAL SCIENCE 7(8): 2535-2558.
- [61] ZHENG, Y., ET AL. (2015). "PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Pt/TiO<sub>2</sub>; NANOFIBERS CATALYSTS FOR METHANOL ELECTRO-OXIDATION..<sup>E</sup>LECTROCHIMICA ACTA 178: 74-79.
- [62] ZHU, C., ET AL. (2012). "PdM (M = Pt, Au) BIMETALLIC ALLOY NANOWIRES WITH ENHANCED ELECTROCATALYTIC ACTIVITY FOR ELECTRO-OXIDATION OF SMALL MOLECULES..<sup>A</sup>DVANCED MATERIALS 24(17): 2326-2331.
- [63] ZHUANG, Y., ET AL. (2015). REDUCED NANOSTRUCTURED TITANIUM OXIDE COATING AS AN ELECTROCATALYST SUPPORT FOR METHANOL OXIDATION." JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 50(11): 3875-3882